



TITLE:

ミストCVD法とその酸化亜鉛薄膜
成長への応用に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

川原村, 敏幸

CITATION:

川原村, 敏幸. ミストCVD法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する
研究. 京都大学, 2008, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2008-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k13825>

RIGHT:

ミスト CVD 法と
その酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究

川原村 敏幸

目次

はじめに	1
第 1 章 背景	3
1.1 節 薄膜	3
1.2 節 金属酸化物薄膜	3
1.3 節 薄膜の成長方法とその特徴	4
1.4 節 本研究の趣旨および本研究に至った経緯	5
1.5 節 酸化亜鉛(ZnO)	6
1.6 節 本論文の構成	8
第 2 章 ミスト法	21
2.1 節 ミスト法とは	21
2.2 節 ミストの発生技術	21
2.2.1 加圧式	22
2.2.2 回転ディスク式	23
2.2.3 超音波式	24
2.2.4 オリフィス振動式	25
2.2.5 静電式	26
2.2.6 ミスト法に適した発生技術	27
2.3 節 超音波噴霧	30
2.3.1 超音波の歴史	30
2.3.2 超音波の物理	31
2.3.3 キャビテーションの発生	32
2.3.4 超音波噴霧の現象	32
2.4 節 超音波噴霧ミスト CVD 法	35
2.4.1 ファインチャネル方式	35
2.4.2 リニアソース方式	36
2.4.3 ホットウォール方式	36
2.5 節 まとめ	37
第 3 章 ミスト CVD 法による成膜装置の開発 及び 多結晶 ZnO 薄膜の成長	43
3.1 節 ミストを含む流体の整流機構の開発	43
3.2 節 ミスト CVD 法への超音波噴霧の活用	48
3.2.1 超音波の指向性	48

3.2.2	超音波噴霧による霧化量の増加	51
3.2.3	ミスト法に用いる噴霧装置の作製	54
3.3 節	ファインチャネルの効果	54
3.3.1	ファインチャネル内の温度分布	55
3.3.2	ファインチャネル内の粒子の挙動	56
3.4 節	多結晶 ZnO 薄膜の成長	58
3.5 節	大面積基板上への ZnO 薄膜の成長	62
3.6 節	まとめ	63
第 4 章	単結晶 ZnO 薄膜の成長	67
4.1 節	単結晶 ZnO 薄膜の応用分野	67
4.2 節	ミスト CVD 法を用いて成長した ZnO 薄膜の特性	69
4.3 節	高温対応成長装置の開発	71
4.4 節	単結晶 ZnO 薄膜の成長	72
4.4.1	結晶構造	73
4.4.2	表面モフォロジー	76
4.4.3	光特性	76
4.4.4	電気特性	82
4.5 節	まとめ	83
第 5 章	ミスト CVD における成長メカニズム	89
5.1 節	高品質単結晶薄膜の成長	89
5.1.1	膜厚の効果	89
5.1.2	溶媒の効果	91
5.2 節	化学反応の基礎	95
5.2.1	活性化エネルギー	95
5.2.2	化学反応	96
5.2.3	反応の促進	99
5.3 節	反応メカニズムの解明	100
5.3.1	ミスト法の特徴	100
5.3.2	溶媒の選定	101
5.3.3	ファインチャネル中における酢酸亜鉛の反応	103
5.4 節	まとめ	104
第 6 章	透明導電膜としての ZnO	107
6.1 節	成長装置	107
6.2 節	Al ドープ ZnO 薄膜の評価	107
6.3 節	まとめ	115
第 7 章	ミスト法を用いる各種応用技術	119

7.1 節	ミスト CVD 法の応用	119
7.1.1	各種酸化物薄膜の成長	119
7.1.2	MgO 薄膜	120
7.1.3	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜	121
7.1.4	Ga_2O_3 薄膜	124
7.2 節	ミスト法を用いた微粒子の作製	126
7.3 節	まとめ	132

第 8 章	結論	139
-------	----	-----

付録		143
----	--	-----

APX.1	ラザフォード後方散乱法の原理	143
APX.1.1	ラザフォード後方散乱の歴史	143
APX.1.2	元素の同定	143
APX.1.3	膜厚の同定	145
APX.1.4	組成比	145
APX.2	液滴の温度上昇と蒸発	146
APX.2.1	液滴の温度上昇	146
APX.2.2	液滴の蒸発	147
APX.3	ドーピング材料	149
APX.3.1	ドーピング材料の選定	149
APX.3.2	Al 及び Ga ドーピングの現状	150
APX.3.3	B ドーピングの現状	151
APX.4	半導体の発光の起源	153
APX.5	超音波の伝播及びその指向性	154

謝辞		163
----	--	-----

研究業績		166
------	--	-----

本人授与賞		166
発表論文		166
国際学会発表		167
国内学会発表		167
特許申請		169
その他本人の発表や申請		169
関連する投稿論文		170
関連する国際学会発表		171
関連する国内学会発表		172

はじめに

人類が誕生してから現在に至るまで、我々はそれまでの生活よりも、より安定に・より豊かに・より便利になろうと、日々絶えず努力をし、農業・工業・産業を進歩・発展させてきた。19世紀に起こった産業革命以降、それは居住区や交通手段、商品の流通システム、大量生産システムなどの発展・発達といった顕著な形となって現れてきた。

ところが近年、エネルギーの大量消費による資源の枯渇問題や、化石燃料の大量消費によってもたらされた温暖化や公害問題など、様々な弊害が生じ、それまで問題とならなかった地球環境問題が大きく取り上げられるようになってきた。また、問題視せざるを得ない状況に面しているのは言うまでもないことである。

人類にとって身近であるが無限の存在であった自然も、もはやそこまで大きくはない存在となってしまったのだ。

そこで、製品開発に関する考え方が、ただ便利で手軽なだけのものを開発するという考え方から、エネルギー消費の少ないもの・環境に優しいものを作製しよう、という考え方に変わってきている。

一方でこれまでとは異なり我々の生活が豊かになりつつある現代、消費者は高級品を愛でる志向をとるようになってきた。そのため、これまで産業界では大量生産で安く量販していれば売上を上げることが出来ていたが、これからは高品質な製品の需要が高まっている。またそれに伴い、他社との差別化を図り、社特有のオリジナリティーをもつ高級品を作製しなければ生き残れないというのが現状である。

つまり、現社会ではただ単純に安価であればいいのではなく、安全・省エネなもの、さらには高品質・高精度なものを作らなければならない世論となってきている。勿論生産社会だけでなく、それを作り上げる根本である現代の科学の中でも上記の事実が大いに関わってきていることは言うまでもない。

我々はこの前提を常に抱きながら研究・開発に取り組む必要性がある。

また、これを踏まえて、科学を扱う我々は、いつもその先を見据えながら取り組む姿勢を大切にする必要があるのは言うまでもなく、一つの理念として常に心に懷き持っていたいものであると私は思う。

平成 20 年（2008 年）3 月 川原村 敏幸



第1章

背景

1.1節 薄膜

薄膜は、電気電子的機能、光機能、磁氣的機能、熱的機能、機械的機能、化学的機能など様々な機能を兼ね備えた、現代社会において我々の身の回りで最も広く活用されているものの一つである。例えば、メガネやカメラのレンズに使われるような反射防止膜、菓子袋やペットボトルに使われるような保護膜、ドリルの歯などに活用される硬質膜、照明具に用いられる反射膜、ディスプレイやタッチパネルに用いられる透明導電膜、汚れから守る防汚膜、宇宙産業などに活用される耐熱膜、環境保護に役立つ熱制御膜・光触媒膜などがあげられる。このように、様々な用途に活用される薄膜は、その材料も種々数多であり、様々な機能を備え持っている(図 1.1)。

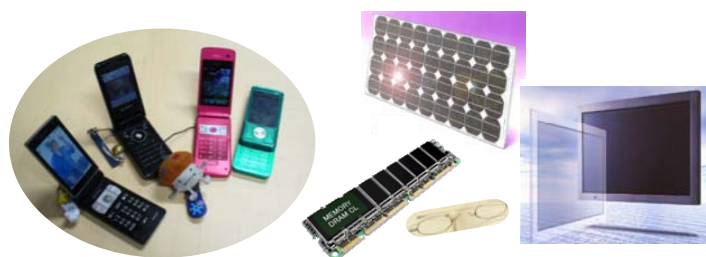


図 1.1 生活必需品のいたるものに利用されている薄膜

1.2節 金属酸化物薄膜

ところで、地球上には大気中に酸素が 20 %も存在するため、全ての物質は最終的に酸化される。そのため、多くの酸化物は非常に安定に存在する。先に記したように、薄膜はあらゆる機能を備えており、表 1.1 に示すような様々な分野で活用されるがゆえ、その安定性も追求される要素の一つであり、酸化物薄膜のように存在自体が安定であるものは、このような薄膜の製造者・利用者にとっての理想である。そのなかでも無機酸化物、つまり金属酸化物薄膜は最近になってその優位性が注目を浴び開発に力を注がれている。事実、金属酸化物薄膜は、透明導電膜 (In_2O_3 , SnO_2 , ZnO 等) ^{1.1-6)}、絶縁膜 (SiO_2 , Al_2O_3 等) ^{1.7-10)}、誘電体膜 (SrTiO_3 , BST 等) ^{1.11-13)}、超伝導膜 (YBCO 等) ^{1.14-16)}、強磁性体 (LSMO, LCMO, Fe_3O_4 , CrO_2 等) ^{1.17,18)} などエレクトロニクス的重要な部分に広く用いられている。

そういった点で金属酸化物薄膜は、今後さらに重要視されるべき材料であるため、その開発は非常に重要であり、研究としての意義が高い。

表 1.1 各種金属酸化物とその活用用途

性質	材料	応用例
透明導電膜	ZnO, ITO, SnO ₂	タッチパネル、ディスプレイ、太陽電池
半導体	Cu ₂ O, ZnO, CuAlO ₂	薄膜トランジスタ、センサ、バリスタ
絶縁膜	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO	電子デバイス、コンデンサ
超伝導膜	YBCO	超伝導デバイス、線材
圧電体	STO, PZT, BST, ZnO	SAWフィルター、センサ
磁性体	(Ni,Zn)Fe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄	記録デバイス、スピン制御デバイス
光触媒	TiO ₂	エネルギー源、空気清浄、表面保護
反射防止膜	MgO, CeO ₂ , ZrO ₂	光部品、メガネ、紫外線防止ガラス
表面処理膜	Cr ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃	表面保護

1.3節 薄膜の成長方法とその特徴

上記に記したように、薄膜はこれまでもこれからも我々の生活の中でとても重要な役割を果たしていることが分かる。そのためこれらの薄膜を作製する成膜方法に関しては、様々な方法が開発されており、ガス状の原料を反応させるプロセスと、液状である原料を反応させるプロセス等に大きく分けることができる。ガス状の原料を用いるプロセスは、さらに真空蒸着やスパッタ法^{1.19-23}、イオンプレーティング法、Molecular Beam Epitaxy (MBE)^{1.24-27}、Plasma Laser Deposition (PLD)^{1.17,18,28-33} など、物理的に反応を引き起こす Physical Vapor Deposition (PVD) と、Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)法^{1.34-41}や Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)法^{1.22}など、化学的に反応を起こす Chemical Vapor Deposition (CVD)の2種類に大きく分けることができる(図 1.2)。

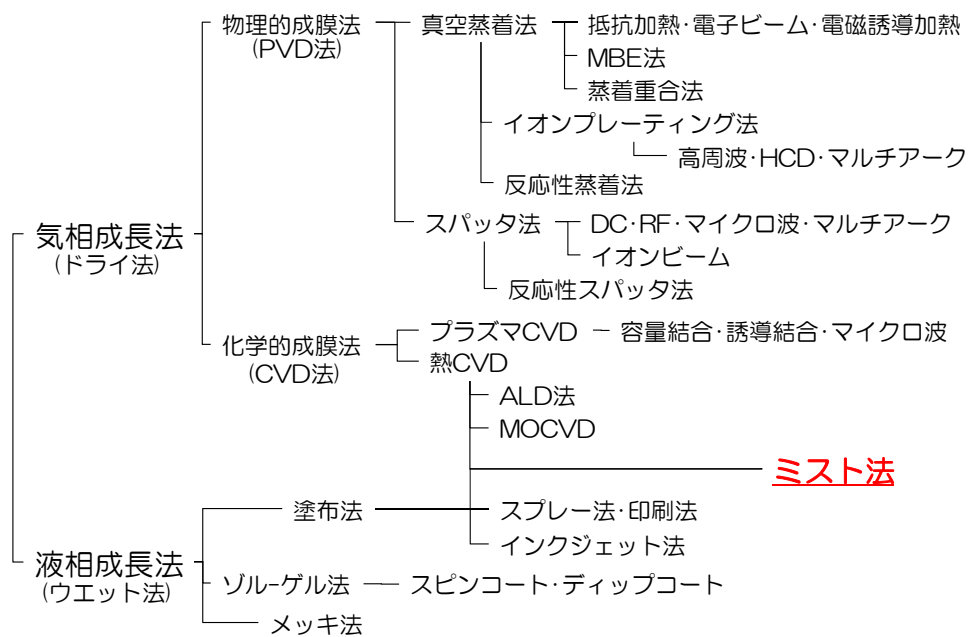


図 1.2 成膜手法の種類

PVD は、電子の発生やプラズマを発生させる必要性があるため、その多くが真空プロセスである。このため大型基板への対応は、装置の巨大化や複雑化、緻密性を必要とするため困難である。また同様に、大量生産を可能とする連続システムへの応用も困難である。一方で CVD は、この問題を解決しうる可能性を持つ。ただし現行の CVD の多くが、真空プロセスを必要としている。CVD では、金属元素を気相で輸送する必要性が伴う。そのため、蒸気圧の高い材料がその原料として適している。代表的なものとして有機金属化合物やシランガスといった材料が上げられる。これらは蒸気圧が高いために発火性を伴う極危険な物でもあり、扱いが困難で排ガス処理装置を含めた大規模な成膜装置が必要となる。また、そのために原料自体かなり高価である。

液状である原料を反応させる成長プロセスとしてゾルーゲル^{1.42-49)}等が上げられる。このプロセスは、粘度の高い液体を遠心力で基板に広げたり（スピスコート）、溶液槽から基板を引き上げたり（ディップコート）することで成膜する方法であるが、原料の利用効率や均質性などの点にまだまだ多くの問題点がある。

1.4節 本研究の趣旨および本研究に至った経緯

これからの地球環境保護という立場に立つとき、このような薄膜材料の成膜プロセスにおいても、環境負荷の少ない安全な原料、エネルギー消費が少ない成膜技術を開発してこうとする考えはきわめて重要である。真空プロセスや CVD に代わりうる、あるいはそれ以上のメリットを持ち、かつ地球に優しい成膜プロセスの開発はこの観点で意義が高い。このことから私はまず、「大気圧中での成長プロセスの利点」に着目した。

大気圧プロセスは、大気圧であるため真空状態にする必要性が無く、ユーティリティーコストが低減し、さらにそれに伴い複雑な装置が必要なくなるため、装置コストが低減する。省エネは勿論、これまでのデータの蓄積により使用できる原料が数多存在するため、安全面でも優れている。これは、金属酸化物薄膜に使用するような原料に関しても例外ではなく、多様に存在する。しかもそれらの多くが一般的な化学薬品として多く利用されており、扱いが容易で、また高純度なものが安価に市販されている。ところが、これらの原料は蒸気圧が低いために、気相で輸送することができず、これまで大気圧での成膜プロセスとしての応用を妨げていた。つまりこの阻害面を何とか克服できれば、安全で低コストであり、開放系のシステムを採用して連続システムにも展開出来る。この観点での研究として、スプレーで噴射する、超音波で噴霧する、といった方法で原料を供給する方法が試みられている。しかし、大面積基板に対応することを観点にした製造・装置技術の開発は、これまであまり行われていなかった。以上の点をふまえ、本研究では、霧化技術を用いたプロセス：「ミスト CVD 法」で高品質な薄膜の成長を試み、将来的に 1~2 m 角基板を対象とした成膜技術として、要素技術を開拓することを目的として行った。

ミスト法は、後述するが、大気圧中で成長する比較的単純なプロセスのため、装置としても特殊な部品を必要とせず簡単な構成を持ち、さらに毒性や危険性が少なく、高純度試薬として一般に用いられている原料を用いることができる。すなわち、安全で安価、かつ省エネルギーな成膜方法であり、環境に対する負荷も小さい事を特徴としている。また、原料溶液をマイクロサイズ・サブマイクロオーダーの液滴とすることで、原料溶液を、液状でありかつガス状でもある“超液状微粒子”として取り扱うことが出来る。そのため、上述した手法が有していた問題点を解決できる、最も優れた方法である。

1.5節 酸化亜鉛(ZnO)

さて、このような背景の下、本研究では、金属酸化物薄膜の一つである酸化亜鉛(ZnO)を具体材料として取り上げた。亜鉛(Zn)は紀元前 4000 年から銅との合金である真鍮として用いられてきたり、古代ギリシア人がキプロス産の亜鉛化合物について記述している文献も残っている程、古くから利用されてきた材料である。産業革命以降製錬技術の発達により乾式法(直説法(アメリカ法)や間接法(フランス法)がある)及び湿式法(ドイツ法)などによって亜鉛華(ZnOの粉)が作られるようになった^{1.50,51)}。現在では ZnO は、半導体や圧電体として期待されるとともに、透明導電薄膜として有望な機能を持つ、「古くて新しい素材」として注目を浴びている。

透明導電薄膜は、大面積ディスプレイや太陽電池など、情報技術(IT)・エネルギー機器を支える基盤材料であり、現在主に酸化インジウム錫(ITO)^{1.52-55)}が広く用いられている。しかし、In は希少金属であり、資源枯渇から将来の安定供給が危ぶまれている(図 1.3)。これに対し、豊富な資源に支えられた ZnO 透明導電薄膜の開発研究が、1980 年代になって金沢工業大のグループによって行われて^{1.56,57)}以降、急速に加速している。ZnO は自然に n 型伝導を得られるため透明導電薄膜として十分な導電性を有する。キャリア密度などの制御を行う際には、Al や Ga など III 族元素をドーパントとして用いる。特に Al をドーブしたものは抵抗率 $8.54 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 、キャリア密度 $1.54 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $47.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と非常に優れた結果を得るに至っている^{1.58-62)} (Apx.3)。

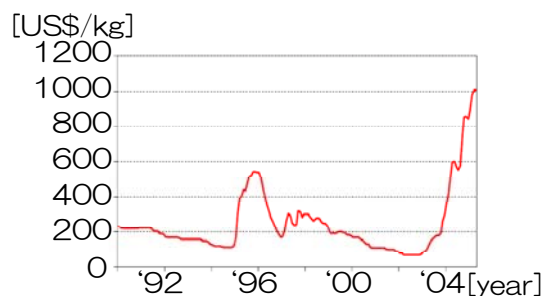


図 1.3 In 価格の推移

一方で、p 型 ZnO の成長は困難である。1997 年の山梨大のグループをはじめ、N^{1.63-67)}や P^{1.68-70)}や As^{1.71,72)}等の V 族元素や Cu^{1.73-74)}や Li 等の I 族元素を用いて P 型 ZnO の成長に関する報告がされているが、これらは再現性の乏しいものや p 型化までに至らない報告であった。理論的な研究によれば、p 型 ZnO を成長するためにはアクセプタ(N)だけでなくドナー(Ga)を半分ドーピングする必要があるという提案などがされ^{1.75-78)}、その検証として実験が行われたがその実現には至っていない^{1.79)}。V 族同士である N と As の同時ドーピングなども試みられた^{1.80)}。2002 年には Eagle-Picher 社が p 型導電膜の成長に成功したが、実用化までには至らなかったようである^{1.81)}。このような中、2005 年に東北大のグループより N をアクセプターとして成長温度変調(Repeated Temperature Modulation: RTM)を利用した PLD 法によって、初めて ZnO の p 型化に成功した^{1.82)}と言える。

このように p 型 ZnO の成長に目処が付いてきたことにより、これからトランジスタや発光ダイオード(LED)などの電子デバイスへの応用が期待されている。LED に関しては、先述

した東北大のグループ^{1.83)}や岩手大のグループ^{1.84)}によってすでに実現に至っており、今後のデバイス化が期待されている^{1.85,86)}。そもそも、直接遷移型やバンドギャップが 3.3 eV 以上であるなど、性質の良く似ている窒化ガリウム(GaN)によってすでに紫外光発光体は広く活用されている。それにもかかわらず ZnO による LED の開発が期待されるのは、室温中での発光が GaN に比べて高効率になると証明されているからである。励起子の結合エネルギーが 60 meV と GaN(25 meV)に比べて非常に大きく、室温の熱エネルギー(26 meV)と比べても遙かに大きいため、ZnO の励起子が室温の熱エネルギーのために乖離する確率はとても低い。このため ZnO の LED は GaN のそれに比べ、高効率に発光する^{1.87)}。

また、ワイドギャップ半導体デバイスとしての応用のため、Mg や Cd を用いてバンドギャップをコントロールする研究^{1.88)}がされている。ZnO は無色透明の固体で、高圧下では岩塩構造^{1.89)}や、ZnS バッファー層を利用して GaAs 基板上にエピタキシャル成長をさせることで、閃亜鉛鉱構造^{1.90)}になること除いて、通常格子定数 $a = 3.2495 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.2069 \text{ \AA}$ の六方晶系のウルツ鉱構造をとる。酸化カドミウム(CdO)や酸化マグネシウム(MgO)は岩塩構造であるので、これらの元素を用いた ZnO の混晶化は任意の割合で行うのは難しい^{1.91)}。Cd との混晶体である $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ は、これまで PLD を用いてバンドギャップを 2.9 eV 程度まで低下させることに成功している^{1.92-94)}。Zn 元素に対する Cd 元素の含有量はこれまでの報告では $x = 0.07 \sim 0.08$ 程度が限界であり、その難しさが露呈したものとなっている。一応酸素プラズマを利用した MOVPE を用いて $x = 0.697$ なる報告^{1.95)}もあるが、これは CdO への Zn 元素の混合と見られる。熱平衡状態での各原子の共有結合半径の差から、Cd よりも混晶化しやすいと考えられている Mg の混晶体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ では、バンドギャップを大きくすることができ^{1.96-98)}、MBE を用いて $x = 0.5$ の混晶体の成長、4.5 eV まで増加させることに成功している^{1.99)}。また、この $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ と ZnO を用いて、ZnO/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の超格子構造に代表されるような量子井戸や量子細線、量子ドットなどの低次元構造物を成長することによって、量子効果を利用した電子デバイスへの応用も考えられている^{1.100)}。

他にも電子デバイスとして紫外光検出器や、避雷針や、電子機器のサージ電圧除去のためのバリスタとして広く応用されている ZnO は、一般に人体に無害であり、化粧品や顔料、光触媒、印刷インク、自動車のタイヤの添加剤など日用品や医療品や歯科材料などの医療分野などにも利用されるほど身近な材料である。

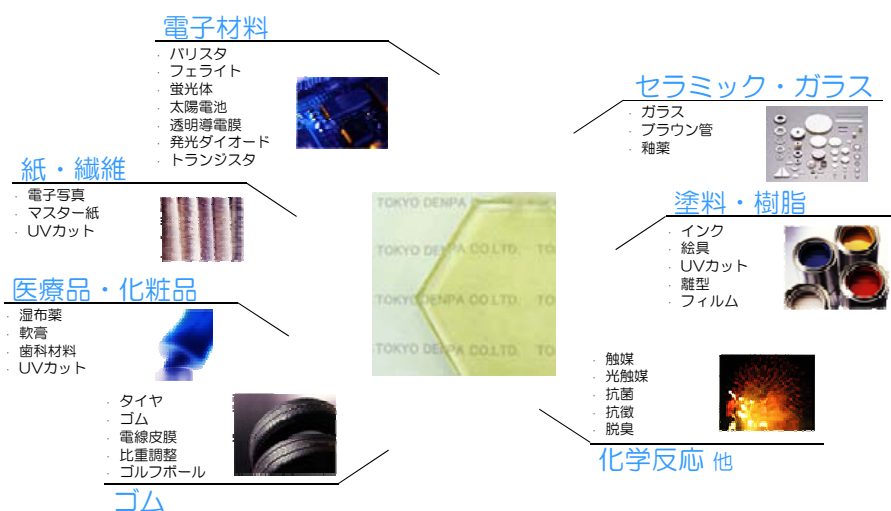


図 1.4 酸化亜鉛の用途

本研究は、安価で安全な原料をもとに非真空プロセスで成膜する、経済性に優れ環境負荷の少ない「ミスト CVD 法」で、ZnO の均質な膜を成長することから始め、このミスト CVD 法を成膜手法として確立させることを目的として行った研究である。

1.6節 本論文の構成

本節ではこの論文の各章の概要を述べ、論文の構成を説明する。

第 1 章 この研究に至った背景を、それぞれの現況から示し、説明している。ここでは、本論文の位置づけ、優位性、特異性なども含めて示した。

第 2 章 本論文で最も重要であるミスト法に関して説明する。本章では、
①ミスト CVD 法とスプレー法との差異について記述し、
②ミストを発生させるための手段に関して簡単に説明し、
③その手段である超音波噴霧の現象と、その特性、
④ミストの制御に優れた改良ミスト法の提案
などに関して説明する。

以降では本論文で主要となる実験結果及び考察について記す。

第 3 章 ZnO 薄膜を対象としてミスト CVD 法でより均質な膜を作製するため、諸原理を詳しく追求・改良・改善し、大面積基板へ成長を試みた。そこで、本章では、
①数値計算を用いて流体(ミスト)の挙動の予測及び制御を試み、
②超音波噴霧の物理及びその噴霧量の増加や装置の作製、
③ファインチャネルの効果
④多結晶 ZnO 薄膜の成長
⑤均質膜の成長及び大面積化
という構成になっている。

第 4 章 上述したように ZnO の発光体の作製を目標とし、結晶の配向性が整った ZnO 薄膜の成長に力を注いだ。特に、
①ミスト法における成長条件とその ZnO 薄膜成長の依存性から検討を行い、
②高温対応ミスト CVD 装置を作り、
③高温成長を行ったときの ZnO 薄膜の特性について説明する。
④さらに以上を踏まえて、より結晶配向性の優れた ZnO 薄膜を成長するための条件出しを行い、実験した。

第 5 章 第 4 章で得られた実験結果を通して、ファインチャネルミスト CVD 法を用いた ZnO 薄膜の成長メカニズムに関して考察する。

第 6 章 ZnO 透明導電膜への応用を目指す立場で、ドーピングによる ZnO 薄膜の電気特性について説明する。

第 7 章 “ミスト法”としての ZnO 薄膜以外の材料作製への応用に関して報告する。

第 8 章 結論であり、本研究を通して得られた知見や、技術に関してまとめる。また、これからの課題や研究指標について提案して、本研究のまとめとする。

本研究は、新しい成膜プロセスの確立とこれから渴望される金属酸化物薄膜の一つとしての ZnO 薄膜の成長とその特性についての報告である。これは、環境的観点などからこれからの社会に貢献することは間違いなく、さらに、その新規性、特異性を有しており、研究自体としての意義を備えたものであることは言うまでもなく、今後の材料開発に向けた研究方針への指標ともなうと思う。

参考文献

- 1.1) F. Streintz, "Ueber die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern", *Annalen der Physik*, Vol.314 (1902) pp.854 -885.
- 1.2) K. Bädeker, "über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen" *Annalen der Physik*, Vol.327 (1907) pp.749-766.
- 1.3) R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties", *Journal of Applied Physics*, Vol.83 (1998) pp.2631-2645.
- 1.4) E.B. Ali, H.E. Maliki, J.C. Bernede, M. Sahnoun, A. Khelil, and O. Saadane, "In₂O₃ deposited by reactive evaporation of indium in oxygen atmosphere - influence of post-annealing treatment on optical and electrical properties", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.73 (2002) pp.78-85.
- 1.5) T. Minami, Y. Takeda, S. Takata, and T. Kakumu, "Preparation of transparent conducting In₄Sn₃O₁₂ thin films by DC magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol.308-309 (1997) pp.13-18.
- 1.6) M.A. Martinez, J. Herrero, and M.T. Gutierrez, "Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.45 (1997) pp.75-86.
- 1.7) D. Landheer, J.E. Hulse, and T. Quance, "Formation of high-quality silicon dioxide films by electron cyclotron resonance plasma oxidation and plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, Vol.293 (1997) pp.52-62.
- 1.8) K. Miyake, S. Kimura, T. Warabisako, H. Sunami, and T. Tokuyama, "Microwave plasma stream transport system for low temperature plasma oxidation", *Journal of vacuum science & technology A*, Vol.2 (1984) pp.496-499.
- 1.9) H. Nakai, J. Shinohara, T. Sassa, and Y. Ikegami, "Surface morphology and resistivity of aluminum oxide films prepared by plasma CVD combined with ion beam irradiation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol.121 (1997) pp.125-128.

- 1.10) H. Nagel, A. Metz, and R. Hezel, "Porous SiO₂ films prepared by remote plasmaenhanced chemical vapour deposition - a novel antireflection coating technology for photovoltaic modules", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol.65 (2001) pp.71-77.
- 1.11) M. Jain, Y. Lin, P. Shukla, Y. Li, H. Wang, M.F. Hundley, A.K. Burrell, T. M. McCleskey, S.R. Foltyn, and Q.X. Jia, "Ferroic metal-oxide films grown by polymer assisted deposition", *Thin Solid Films*, Vol.515 (2007) pp.6411-6415.
- 1.12) H. Zhua, J. Miao, M. Noda, and M. Okuyama, "Preparation of BST ferroelectric thin film by metal organic decomposition for infrared sensor", *Sensors and Actuators A*, Vol.110 (2004) pp.371-377.
- 1.13) Q.X. Jia, T.M. Mccleskey, A.K. Burrell, Y. Lin, G.E. Collis, H. Wang, A.D.Q. Li, and S.R. Foltyn, "Polymer-assisted deposition of metal-oxide films", *nature materials*, Vol.3 (2004) pp.529-532.
- 1.14) R.H. Koch, C.P. Umbach, G.J. Clark, P. Chaudhari, and R.B. Laibowitz, "Quantum interference devices made from superconducting oxide thin films", *Applied Physics Letters*, Vol.51 (1987) pp.200-203.
- 1.15) J. Clarke, "High-Tc squids", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol.2 (1997) pp.3-10.
- 1.16) M.K. Wu, J.R. Ashburn, and C.J. Torng, "Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", *Physical Review Letters*, Vol.58 (1987) pp.908-910.
- 1.17) H. Hojo, K. Fujita, K. Tanaka, and K. Hirao, "Room-temperature ferrimagnetic semiconductor 0.6FeTiO₃ · 0.4Fe₂O₃ solid solution thin films" *Applied Physics Letters*, Vol.89 (2006) pp.142503_1-3.
- 1.18) H. Hojo, K. Fujita, K. Tanaka, and K. Hirao, "Epitaxial growth of room-temperature ferrimagnetic semiconductor thin films based on the ilmenite-hematite solid solution", *Applied Physics Letters*, Vol.89 (2006) pp.082509-1-082509-3.
- 1.19) D.-K. Hwang, S.-H. Kang, J.-H. Lim, E.-J. Yang, J.-Y. Oh, J.-H. Yang, and S.-J. Park, "p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.86 (2005) pp.222101_1-3.
- 1.20) Q.A. Xu, J.W. Zhang, X. R. Ju, X.D. Yang, and X. Hou, " ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse", *J. Cryst. Growth*, Vol.289 (2006) pp.44-47.

- 1.21) K. Yasui, N.V. Phuong, Y. Kuroki, M. Takata, and T. Akahane, "Improvement in Crystallinity of ZnO Films Prepared by rf Magnetron Sputtering with Grid Electrode", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44 (2005) pp.684-687.
- 1.22) T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, and Y. Mochizuki, "New Transparent Conducting Al-doped ZnO Film Preparation Techniques for Improving Resistivity Distribution in Magnetron Sputtering Deposition ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.45 (2006) pp.L409-L412.
- 1.23) S. Kandasamy, W. Wlodarski, and A. Holland, S. Nakagomi, and Y. Kokubun, " Electrical characterization and hydrogen gas sensing properties of a n-ZnO/p-SiC Pt-gate metal semiconductor field effect transistor", Appl. Phys. Lett., Vol.90 (2007) pp.064103_1-3.
- 1.24) S. Sasa, M. Ozaki, K. Koike, M. Yano, and M. Inoue, "High-performance ZnO/ZnMgO field-effect transistors using a hetero-metal-insulator-semiconductor structure", Appl. Phys. Lett., Vol.89 (2006) pp.053502_1-3.
- 1.25) H. Tampo, K. Matsubara, A. Yamada, H. Shibata, P. Fons, M. Yamagata, H. Kanie, and S. Niki, " High electron mobility Zn polar ZnMgO/ZnO heterostructures grown by molecular beam epitaxy", J. Cryst. Growth, Vol.301-302 (2007) pp.358-361.
- 1.26) H.T. Wang, B.S. Kang, F. Ren, L.C. Tien, P.W. Sadik, D.P. Norton, S.J. Pearton, and J. Lin, " Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods", Appl. Phys. Lett., Vol.86 (2005) pp.243503_1-3.
- 1.27) K. Hirano, M. Fujita, M. Sasajima, T. Kosaka, and Y. Horikoshi, "ZnO epitaxial films grown by flux-modulated RF-MBE", J. Cryst. Growth, Vol.301-302 (2007) pp.370-372.
- 1.28) X.-L. Guo, J.-H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, "Fabrication and Optoelectronic Properties of a Transparent ZnO Homostructural Light-Emitting Diode ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.40 (2001) pp.L177-180.
- 1.29) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, and H. Hosono, "Fabrication and characterization of ultraviolet-emitting diodes composed of transparent p-n heterojunction, p-SrCu₂O₂ and n-ZnO", J. Appl. Phys., Vol.89 (2001) pp.5720-5725.
- 1.30) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki, "Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO",

Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44 (2005) pp.L643-L645.

- 1.31) S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, and T. Kawai, "Fabrication and characterization of ultraviolet-emitting diodes composed of transparent p-n heterojunction, p-SrCu₂O₂ and n-ZnO", J. Appl. Phys., Vol.93 (2003) pp.1624-1630.
- 1.32) J. Nishii, F.M. Mossain, S. Takagi, T. Aita, K. Saikusa, Y. Ohmaki, I. Ohkubo, S. Kishimoto, A. Ohtomo, T. Fukumura, F. Matsukura, Y. Ohno, H. Koinuma, H. Ohno, and M. Kawasaki, "High Mobility Thin Film Transistors with Transparent ZnO Channels", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42 (2003) pp.L347-349.
- 1.33) J. Nishii, A. Ohtomo, K. Ohtani, H. Ohno, and M. Kawasaki, "High-Mobility Field-Effect Transistors Based on Single-Crystalline ZnO Channels", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44 (2005) pp.L1193-1195.
- 1.34) S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, "ZnO Schottky ultraviolet photodetectors", J. Cryst. Growth, Vol.225 (2001) pp.110-113.
- 1.35) S.-H. K. Park, J.-I. Lee, C.-S. Hwang, and H.Y. Chu, "Characteristics of Organic Light Emitting Diodes with Al-Doped ZnO Anode Deposited by Atomic Layer Deposition ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44 (2005) pp.L242-245.
- 1.36) S.-W. Kim, H.-K. Park, M.-S. Yi, N.-M. Park, J.-H. Park, S.-H. Kim, S.-L. Maeng, C.-J. Choi, and S.-E. Moon, "Epitaxial growth of ZnO nanowall networks on GaN/sapphire substrates", Appl. Phys. Lett., Vol.90 (2007) pp.033107_1-3.
- 1.37) T. Moriyama and S. Fujita, "Growth Behavior of Nonpolar ZnO on M-plane and R-plane Sapphire by Metalorganic Vapor Phase Epita", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44 (2005) pp.7919-7921.
- 1.38) T. Ohashi, K. Yamamoto, A. Nakamura, T. Aoki, and J. Temmyo, " Optical Properties of Wurtzite Zn_{1-x}Cd_xO Films Grown by Remote-Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.46 (2007) pp.2516-2518.
- 1.39) K. Maejima and S. Fujita, "Chemical vapor reactions of ZnO growth by metal-organic vapor phase epitaxy", Journal of Crystal Growth, Vol.293 (2006) pp.305-310.
- 1.40) K. Ogata, K. Maejima, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, "Growth mode control of ZnO toward nanorod structures or high-quality layered structures by metal-organic vapor phase epitaxy", Journal of Crystal Growth, Vol.248 (2003) pp.25-30.

- 1.41) K. Ogata, T. Kawanishi, K. Maejima, K. Sakurai, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, "ZnO growth using homoepitaxial technique on sapphire and Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy", *Journal of Crystal Growth*, Vol.237-239 (2002) pp.553-557.
- 1.42) A.K. Sinha and T.E. Smith, "Electrical properties of Si-N films deposited on silicon from reactive plasma", *Journal of Applied Physics*, Vol.49 (1978) pp.2756-2760.
- 1.43) M. Sreemany and S. Sen, "Influence of calcination ambient and film thickness on the optical and structural properties of sol-gel TiO₂ thin films", *Materials Research Bulletin*, Vol.42 (2007). pp.177-189
- 1.44) G. Smith and C.G. Pantano, "Secondary ion mass spectroscopy studies of glass thin films prepared with sol/gel techniques", *Applications of Surface Science*, Vol.9 (1981) pp.345-358.
- 1.45) N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Preparation of Transparent TiO₂ Thin Film Photocatalyst and Its Photocatalytic Activity", *Chemistry Letters*, Vol.24 (1995) pp.841-842.
- 1.46) Y. Ohya, T. Kume, and T. Ban, "Fabrication of Zinc Oxide Transparent Thin-Film Transistor with ZrO₂ Insulating Layer by Sol-Gel Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44 (2005) pp.1919-1922.
- 1.47) C.S. Rout, A.R. Raju, A. Govindaraj, and C.N.R. Rao, "Hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles", *Solid-St. Commun.*, Vol.138 (2006) pp.136-138.
- 1.48) S.-Y. Kuo, F.-I. Lai, W.-C. Chen, C.-P. Cheng, H.-C. Kuo, and S.-C. Wang, "Ultraviolet Lasing of Sol-Gel-Derived Zinc Oxide Polycrystalline Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.45 (2006) pp.3662-3665.
- 1.49) B.J. Norris, J. Anderson, J.F. Wager, and D.A. Keszler, "Spin-coated zinc oxide transparent transistors", *J. Phys. D*, Vol.36 (2003) pp.L105-107.
- 1.50) 日本化学会編, 「化学便覧 応用化学編 プロセス編」, 丸善, (1986) pp.3334-3390.
- 1.51) 通産省プロセス・フローシート研究会編, 「改定 製造工程図全集」, 化学工業社, (1990) pp.542-555.
- 1.52) 家地 洋之, 大河原 健, 酒井 正俊, 中村 雅一, 工藤 一浩, 「酸化亜鉛透明電極を用いた縦型有機デバイス」, *電気学会論文誌 C*, Vol. 124 (2004) pp.1207.

- 1.53) K.L. Chopra, S. Major, and D.K. Pandya, "Transparent conductors-A status review", *Thin Solid Films*, Vol.102 (1983) pp.1-46.
- 1.54) A.L.Dawar and J.C.Joshi, "Semiconducting transparent thin films: Their properties and applications", *J. Mater Sci.*, Vol.19 (1984) pp.1-23.
- 1.55) 内海 健太郎, 「有機 EL 用 ITO ターゲット」, 月間ディスプレイ, 9 月号 (2002) pp.58-61.
- 1.56) T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, "Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.23 (1984) pp.L280-L282.
- 1.57) H. Nanto, T. Minami, S. Shooji, and S. Takata, "Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications", *J. Appl. Phys.*, Vol.55 (1984) pp.1029-1034.
- 1.58) T.I. Suzuki, A. Ohtomo, A. Tsukazaki, F. Sato, J. Nishii, H. Ohno, and M. Kawasaki, "Hall and Field-Effect Mobilities of Electrons Accumulated at a Lattice-Matched ZnO/ScAlMgO₄ Heterointerface", *Adv. Mater.*, Vol.16 (2004) PP.1887-1890.
- 1.59) T. Minami, S. Suzuki, and T. Miyata, "Transparent conducting impurity-co-doped ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol.398-399 (2001) pp.53-58.
- 1.60) S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii, and T. Minami, "Transparent conducting V-co-doped AZO thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol.434 (2003) pp.14-19.
- 1.61) H. Agura, A. Suzukia, T. Matsushita, T. Aoki, and M. Okuda, "Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, Vol.445 (2003) pp.263-267.
- 1.62) A. B. M. A. Ashrafi, I. Suemune, H. Kumano, and S. Tanaka, "Nitrogen-Doped p-Type ZnO Layers Prepared with H₂O Vapor-Assisted Metalorganic Molecular-Beam Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41 (2002) pp.L1281-L1284.
- 1.63) J. Lu, Z. Ye, L. Wang, J. Huang, and B. Zhao, "Structural, electrical and optical properties of N-doped ZnO films synthesized by SS-CVD", *Mater. Sci. Semicond. Proces.*, Vol.5 (2003) pp.491-496.

- 1.64) C. C. Ching Lin, S. Y. Chen, S. Y. Cheng, and H. Y. Lee, "Properties of nitrogen-implanted p-type ZnO films grown on Si₃N₄/Si by radio-frequency magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett., Vol.84 (2004) pp.5040-5042.
- 1.65) X. L. Guo, H. Tabata, and T. Kawai, "Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source", Journal of Crystal Growth, Vol.223 (2001) pp.135-139.
- 1.66) K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, "Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36 (1997) pp.L1453-L1455.
- 1.67) X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. DeHart, C. L. Perkins, D. Young, and T. J. Coutts, "p-Type ZnO Thin Films Formed by CVD Reaction of Diethylzinc and NO Gas", Electrochemical and Solid-State Letters, Vol.6 (2003) pp.C56-C58.
- 1.68) K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim, and S. J. Park, "Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant", Appl. Phys. Lett., Vol.83 (2003) pp.63-65.
- 1.69) H. Tampo, H. Shibata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, K. Iwata, K. Tamura, H. Takasu, and S. Niki, "The effects of thermal treatments on the electrical properties of phosphorus doped ZnO layers grown by MBE", Journal of Crystal Growth, Vol.278 (2005) pp.268-272.
- 1.70) T. Aoki, Y. Hatanaka, and David C. Look "ZnO diode fabricated by excimer-laser doping", Appl. Phys. Lett., Vol.76, (2000) pp.3257-3258.
- 1.71) Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White, "Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 83 (2003) pp.87-89.
- 1.72) D. C. Look, G. M. Renlund, R. H. Burgener II, and J. R. Sizelove, "As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process", Appl. Phys. Lett., Vol.85 (2004) pp.5269-5271.
- 1.73) Th. Kaufmann, M. Weibert, G. Fuchs, and H. Arnol, "Copper Incorporation in ZnO during LP-MOCVD", Cryst. Res. Technol, Vol.26 (1991) pp.263-272.
- 1.74) M.K. Puchert, A. Hartmann, R.N. Lamb, and J.W. Martin, "Highly resistive sputtered ZnO films implanted with copper", J. Mater. Res., Vol.11 (1996) pp.2463-2469.

- 1.75) M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, "p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38 (1999) pp.L1205-L1207.
- 1.76) 吉田 博, 佐藤 和則, 加藤 竜次, 山本 哲也, 「ワイドギャップ半導体の新しい価電子制御法: 予測と実験」, まてりあ, Vol.39 (2000) pp.749-755.
- 1.77) T. Yamamoto and H. K. Yoshida, "Unipolarity of ZnO with a wide-band gap and its solution using codoping method", Journal of Crystal Growth Vol.214/215 (2000) pp.552-555.
- 1.78) T. Yamamoto, "Codoping for the fabrication of p-type ZnO", Thin Solid Films, Vol.420-421 (2002) pp.100-106.
- 1.79) 一ノ瀬 昇他, マテリアルインテグレーション, Vol.12 (1999) pp.1.
- 1.80) A. Dadgar, A. Krtischil, F. Bertram, S. Giemsch, T. Hempel, P. Veit, A. Diez, N. Oleynik, R. Clos, J. Christen, and A. Krost, "ZnO MOVPE growth: From local impurity incorporation towards p-type doping", Superlattices and Microstructures, Vol.38 (2005) pp.245-255.
- 1.81) D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, "Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett., Vol.81 (2002) pp.1830-1832.
- 1.82) A. Tsukazaki, A.Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO", Nature Materials Letters, Vol.4 (2005) pp.42-46.
- 1.83) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki, "Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44 (2005) pp.L643-L645.
- 1.84) 中川 玲, 澤村 賢二, 千葉 茂樹, 泉田 福典, 柏葉 安宏, 小島 勉, 青田 克己, 新倉 郁生, 柏葉 安兵衛, 「反応性蒸着法による ZnO ホモ接合ダイオードの作製と発光特性」, 秋期第 66 回応用物理学会学術講演会予稿集, (2005) 8p-G-20.
- 1.85) 日本経済新聞, 2005 年 3 月 18 日 朝刊.
- 1.86) Japan Nanonet Bulletin, 第 83 号.
- 1.87) 八百 隆文, 「ZnO 系の最新技術と応用」, CMC Publishing Co., Ltd, (2007) 第

6 章より.

- 1.88) T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda and H. Koinuma, "Band gap engineering based on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ternary alloy films", Appl. Phys. Lett., Vol.78 (2001) pp.1237-1239.
- 1.89) G.B. Stephenson, J.A. Eastman, O. Auciello, A. Munkholm, C. Thompson, P.H. Fuoss, P. Fini, S.P. DenBaars, and J.S. Speck, "Real-Time X-Ray Scattering Studies of Surface Structure During Metalorganic Chemical Vapor Deposition of GaN", MRS Bulletin, Vol.24 (1999) pp.21-26.
- 1.90) 村上 美佐緒, 中山 隆史, 「光を使った表面・界面の観測 -反射率差分光の物理-」, 応用物理, Vol.69 (2000) pp.1210.
- 1.91) 前島 圭剛, 尾形 健一, 藤田 静雄, 藤田 茂夫, 「ZnMgO および ZnCdO の混合不安定性の評価」, 春季第 48 回応用物理学関連連合講演会予稿集, (2001) 30a-K-3 pp.331.
- 1.92) A. Ohtomo, I. Ohkubo, M. Kawasaki, H. Koinuma, G. Isoya, T. Yasuda, and Y. Segawa, "ZnO alloy system and quantum structures towards ultraviolet laser", Proc. 2nd Intern. Symp. Blue Laser and Light Emitting Diodes, (1998) pp.711-714.
- 1.93) K. Sakurai, T. Takagi, T. Kubo, D. Kajita, T. Tanabe, H. Takasu, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, "Spatial composition fluctuations in blue-luminescent ZnCdO semiconductor films grown by molecular beam epitaxy", Journal of Crystal Growth, Vol.237-239 (2002) pp.514-517.
- 1.94) Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen, and M. Schreck, "Optical and structural analysis of ZnCdO layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy", Appl. Phys. Lett., Vol.83 (2003) pp.3290-3292.
- 1.95) S. Shigemori, A. Nakamura, J. Ishihara, T. Aoki, and J. Temmyo, " $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ Film Growth Using Remote Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.43 (2004) pp.L1088-L1090.
- 1.96) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, and Y. Segawa, " $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II-VI widegap semiconductor alloy", Appl. Phys. Lett., Vol.72 (1998) pp.2466-2368.
- 1.97) T. Makino, C. H. Chia, N.T. Tuan, H.D. Sun, Y. Segawa, M. Kawasaki, A.

Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, "Room-temperature luminescence of excitons in ZnO/(Mg, Zn)O multiple quantum wells on lattice-matched substrates", Appl. Phys. Lett., Vol.77 (2000) pp.975-977.

1.98) Y. Zhang, G. Du*, D. Liu, H. Zhu, Y. Cui, X. Dong, and S. Yang, "Structural and optical properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition", Journal of Crystal Growth, Vol.268 (2004) pp.140-143.

1.99) T. Takagi, H. Tanaka, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, "Molecular Beam Epitaxy of High Magnesium Content Single-Phase Wurzite $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Alloys ($x \leq 0.5$) and Their Application to Solar-Blind Region Photodetectors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42 (2003) pp.L401-L403.

1.100) A. Ohtomo, K. Tamura, M. Kawasaki, T. Makino, Y. Segawa, Z. K. Tang, and G. K. L. Wong, "Room-temperature stimulated emission of excitons in ZnO/(Mg, Zn)O superlattices", Appl. Phys. Lett., Vol.77 (2000) pp.2204-2206.

第2章

ミスト法

前章において、経済性に優れ環境負荷の少ない可能性を持つ大気圧中での成長プロセスの必要性について述べた。本章ではこの研究で最も重要である成長プロセス、ミスト法に関する特徴、基本技術、改良などに関して記す。

2.1節 ミスト法とは

ミスト法は、①原料溶液を何らかの手法で「霧状」とし、②キャリアガスによって反応部に運び、③熱分解により反応させる、というプロセスである。この手法を成膜に用いる際は、ミスト CVD 法やミスト VPE 法などと呼ぶことが出来る。装置としては特殊な部品や真空を必要とせず簡単な構成を持ち、さらに毒性や危険性が少なく、高純度試薬として一般に用いられている原料を用いることができる。すなわち、安全で安価、かつ省エネルギーな成膜方法であり、環境に対する負荷も小さい事の特徴としている。この手法と同様の手法にスプレー法(spray method, spray pyrolysis, mist pyrolysis, and so on)^{2.1-7)}が上げられる。スプレー法との差異は「霧状」である原料溶液には速度が存在しないことであり、この特徴のためミスト法では原料の供給に関する制御性に富み、スプレー法とは大きく異なった成長手法としてあげることが出来る。このことに関しては後節にて述べることとする。ミスト法では、原料溶液はマイクロサイズ・サブマイクロオーダーの液滴を用いる。このサイズの液滴は、「液滴微粒子」と呼ばれる、液状(liquid-like)でかつガス状(gas-like)の性質を持ち合わせたものとなるため、搬送においてはそのどちらの性質も併せ持ったものとして取り扱うことが出来る。特に気相成長法として用いる際には gas-like な性質を利用するため、a) 金属酸化物の原料である金属ないしそれらの化合物を熱などの大量のエネルギーによって気化ガスとして運ぶ必要性をなくす、b) 原料を液で供給するゾル・ゲル法等が課題としているような固体薄膜の成長時に生じる歪みを抑制する、等と他の技術が有していた問題点を解決できる非常に優れた方法である。

2.2節 ミストの発生技術

さて、上記に述べた特徴を備えたミスト法では、液状かつガス状の性質を持つ「液滴微粒子」の生成が、最も重要な技術の要であることが分かる。それではこの液滴微粒子を生み出す技術にはどういった手法があるのかを、これまでの研究報告のもとに取り上げる。また、それをもとに本研究で最も適した手法について考える。

2.2.1 加圧式

これは現在最も一般的に用いられている手法であり、圧力を加え流速を増加させたガスを液体と衝突させることによって霧状にし、飛散させる方法^{2,8)}である。この方法を最も効率よく活用した手法が、ベンチュリー管といわれる出口が細くなっている管を用いて、流入口に圧力を加え流出口から勢い良く押し出すことによって液滴を作製する手法である。これはベルヌーイの定理に示されるように、流体のエネルギーが保存されることを利用している。

ベルヌーイの定理は、流体の持つエネルギーは速度と位置と圧力の和で表され、その総和は常に一定である(図 2,1)という、エネルギー保存則に基づいた原理である(式(2.1))。

$$\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g z + p = \text{const.} \quad (2.1)$$

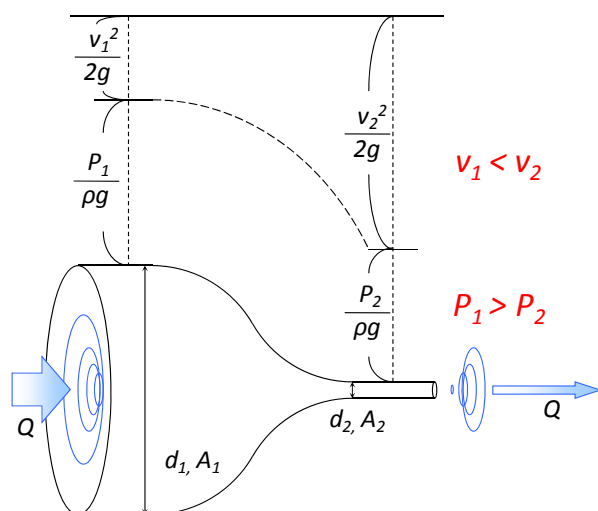


図 2.1 ベルヌーイの定理

つまり、これによれば、流速が速くなれば圧力が減少するため、流速と圧力が反比例することが分かる。ベンチュリー管はこの原理を利用している。図 2.2 に示すように、流入口から速度 v のガスが流入し、面積が狭くなることによって流速が流出口では速くなり、それに伴い圧力降下が生じ、液だまりから液体が吸い上げられ、高速のガスと吸い上げられた液が突然衝突することによって液体が霧状に飛散する。加圧式の霧吹きはこのベンチュリー管を用いた構造を主体とすることが多い。

この手法を用いた時の平均液滴サイズは $10\ \mu\text{m}$ ～、液適量は $1\ \text{pl}$ ～程度である。また、液滴サイズの分散は比較的大きい。

この手法を利用してさらに小さい液滴を作製しようとするには分級を行う手法がとられる。図 2.3 に示す 5 つの方法^{2,8-13)}が当時考えられた手法であり、邪魔板や邪魔壁を用いることによって大きな液滴を捉え、分級するという手法である。これらの手法によってサブミクロンオーダーの液滴を生み出すことに成功したという報告例もある。

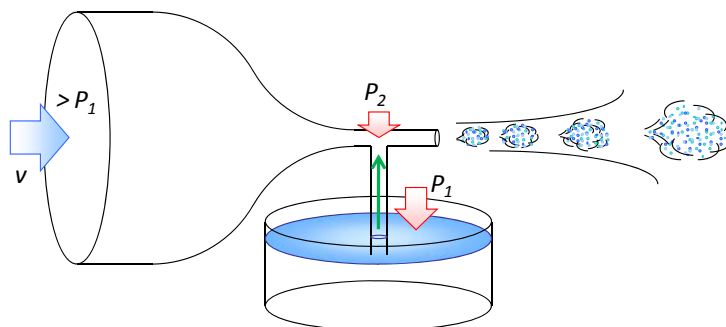
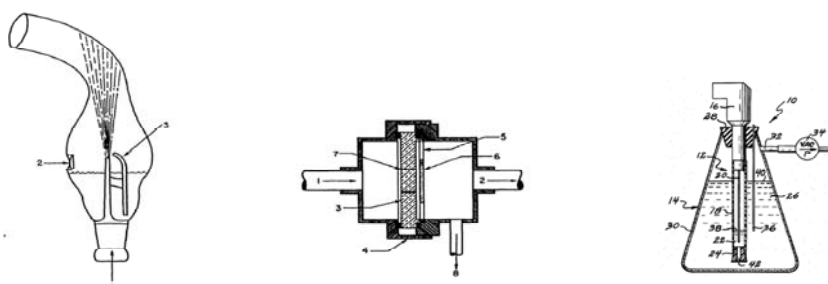


図 2.2 ベンチュリー管を利用した液滴発生装置



(a) DeVilbiss apparatus^{2.8)} (b) Collision nebulizer^{2.9)} (c) Lovelace nebulizer^{2.10,11)}



(d) Dautrebande nebulizer^{2.12)} (e) Lauterbach nebulizer^{2.13)}

図 2.3 ベンチュリー管を利用した液滴発生装置

2.2.2 回転ディスク式

この手法は加圧式同様最も多く用いられている手法の一つであり、高速回転しているディスク上に滴下された液体が、遠心力によってディスク表面をその粘度で這いながら外側に広がり、ディスクの端で液体を霧状とし飛散させる方法である^{2.9,14-20)}。

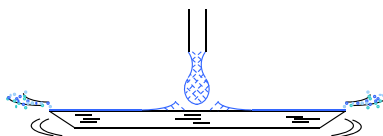


図 2.4 回転ディスクを利用した液滴発生装置

この手法ではその噴霧の原理のため、比較的広範囲へ液滴が飛散する。また、液滴サイズが材料の物性と回転ディスクの角速度によって物理的に決まる。つまり、液滴サイズは遠心力

による飛散時の液滴の分裂エネルギーに比例する(式(2.2))。

$$\frac{1}{6}\pi d^3 \rho \frac{D}{2} \omega^2 \propto \sigma d \quad (2.2)$$

ここで、 d は液滴の直径、 ρ は液の密度、 σ は液の表面張力、 D は回転ディスクの直径、 ω はディスプレイの回転速度である。また、表面に広がる液膜がその表面張力との均衡が崩れたとき、液滴となることを考慮すると、運動方程式より

$$\pi a^2 \rho g = 2\sigma \quad (2.3)$$

と表される。この液膜が破裂した後の液滴量と液膜量は、Rayleigh 等によって適当な関係が求められている(式(2.4))。

$$2\pi a < \frac{\pi d^3}{6} \frac{1}{\pi a^2} < 9a \quad (2.4)$$

ここで回転ディスプレイ上の遠心力が

$$g = \frac{D}{2} \omega^2 \quad (2.5)$$

であることを考慮すると、これらの式より液滴サイズは

$$3.79 < d\omega \sqrt{\frac{D\rho}{\sigma}} < 4.26 \quad (2.6)$$

の関係で表され、これは実験より得られた結果を反映している。つまり物理的に液滴サイズが決まる。また、この方法で作製した液滴のサイズは分散が非常に小さいものとなる。そのため、産業的には自動車用の塗装、噴霧乾燥や金属微粒子作製等に用いられている。

2.2.3 超音波式

これは圧電素子を用いて液体(伝播媒体)を霧状とする手法である^{2.21)}。圧電素子を用いて生み出した振動は液中に経時的に圧力差を発生させ伝播する。液中を伝播した振動エネルギーはその界面で大部分のエネルギーを損失し、振動させる。この振動を大きくすると液界面は持ち上がり、さらに強くするとその表面張力よりも強くなり、最終的には液が分裂する。液滴サイズは液界面における表面波の振動数に依存していることが分かり、これは圧電素子の固有振動数に依存していることが分かる^{2.6)}。Lang^{2.22)}によってその関係は、

$$d = 0.68 \left(\frac{\pi \sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2.7)$$

と導き出された。ここで、 f は圧電素子の振動数である。**0.68**という値は実験による経験則であり、振動数を大きくするほどその粒径が小さくなることが分かる。**3 MHz** 程度の振動数まで比較的この式に従うことが確認されており、それ以上の振動数を加えても液滴サイズは小さくならないともいわれている。

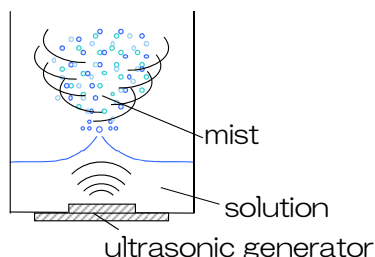


図 2.5 超音波振動子を利用した液滴発生装置

2.2.4 オリフィス振動式

この方法は現在プリンターなどでよく使われているインクジェットの主たる手法であり、マイクロサイズの穴を持つオリフィス板の間に液滴を通す際、圧電素子などによって振動を加えることにより液滴を切断し、マイクロサイズの液滴を発生させる方法である^{2.23-29}。この方法は比較的多くの研究がされており、一滴からその発生を制御できるなどの特徴がある。但しオリフィス板の加工の限界等の問題もあり、インクジェットにおける液滴は **10 μm** 程度の粒径のものが用いられている。これまでの研究の結果、液滴サイズとオリフィス版の振幅波長は

$$3.5 < \frac{\lambda}{d} < 9a \quad (2.8)$$

という関係に則しており、この範囲内のサイズで液滴が得られる。

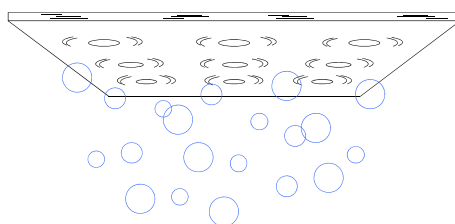


図 2.6 オリフィスの振動を利用した液滴発生装置

また、振動をより細かくするために圧電素子の位置を工夫したタイプも Fulwyler 等によって提案された(図 2.7)。これを用いて $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度と比較的細かい液滴を作ること成功している^{2.30)}。

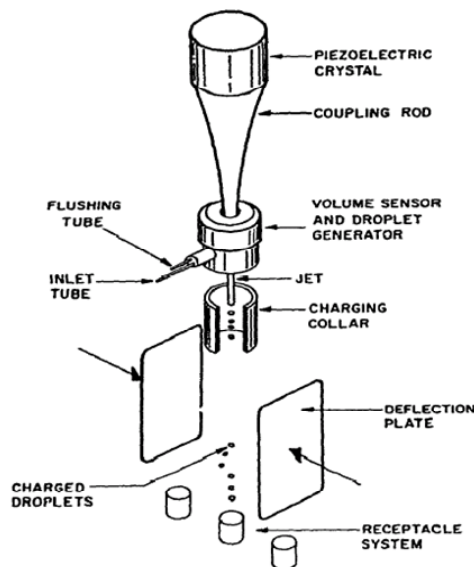


図 2.7 工夫したオリフィス型液滴発生装置

2.2.5 静電式

この手法は液滴を噴霧する細管に直流もしくは交流の電圧をかけて液体を霧状とする手法である^{2.31-41)}。細管の端から出てくる液体に表面張力と静電気力と重力が作用し、液体への印可電圧が増加し液滴表面に蓄積される電荷が増え、電荷間に働くクーロン斥力が増加する。この時、そのクーロン斥力と液滴に働く重力の合力が液の表面張力を超えると、液体表面が不安定となり液滴が分裂する。

この方法では電圧を上昇させていくことでその液滴のサイズや安定性が変化する。電圧と液滴の分裂の様子を示したのが図 2.9 である。

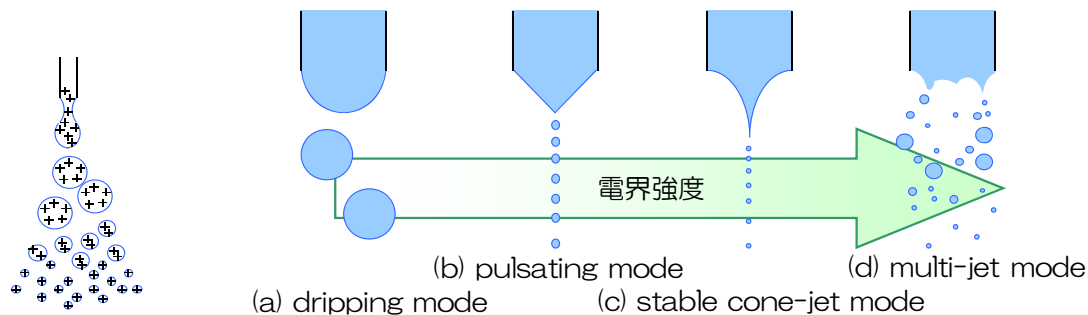


図 2.8 電圧差を利用した液滴発生原理

図 2.9 電界強度と発生液滴の変化の様子

2.2.6 ミスト法に適した発生技術

その他にも液滴微粒子を生み出す手法は、低圧式^{2.42)}など各種考案されている。ここで、それぞれの手法を用いて発生できる液滴のサイズやその標準偏差に関してまとめたものを表 2.1 に記す^{2.43)}。

表 2.1 それぞれの手法の特徴

	液滴サイズ	標準偏差	噴霧直後速度
加圧式	$> 10 \mu\text{m}$	—	○
加圧式 + 分級	$0.7 - 6 \mu\text{m}$	≈ 1.5	○
回転ディスク式	$3 - 150 \mu\text{m}$	≈ 1.1	○
超音波式	$1 - 10 \mu\text{m}$	≈ 1.5	×
オリフラ振動式	$1 - 1000 \mu\text{m}$	—	×
静電式	$0.3 - 4 \mu\text{m}$	—	×
低圧式	$\approx 2 \mu\text{m}$	≈ 1.7	○

ミスト法は、前節で特徴を述べたように、スプレー法と比較して噴霧した原料の制御性が優れていることが利点である。そもそも全ての成長において原料に対する自由度が高いほど、成長の制御性は良好になる。したがってミスト発生時に、ミスト自体出来る限り速度を持たない方がその扱いが簡単になる。また、発生したミストは、地球上では重力の影響によって落下する。粒子の落下速度は運動方程式に従い計算することが出来る(式(2.9))。

$$\begin{aligned}
 \frac{\pi}{6} d^3 \rho \frac{d\vec{v}}{dt} = & \frac{3\pi\eta_g d}{C_c} (\vec{u} - \vec{v}) + \frac{\pi}{6} d^3 \rho_g \frac{d\vec{u}}{dt} \\
 & + \frac{\pi}{12} d^3 \rho_g \left(\frac{d\vec{u}}{dt} - \frac{d\vec{v}}{dt} \right) \\
 & + \frac{3}{2} d^2 (\pi \rho_g \eta_g)^{\frac{1}{2}} \int_{t_0}^t \left[\frac{d\vec{u}}{dt'} - \frac{d\vec{v}}{dt'} \right] \frac{dt'}{(t - t')^{1/2}} \\
 & + \vec{F}_E + \vec{F}_{NU}
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

(d : 粒子径、 \vec{v} : 粒子の速度ベクトル、 \vec{u} : 周囲流体の速度ベクトル、
 ρ : 粒子の密度、 ρ_g : 周辺流体の密度、 η_g : 周辺流体の粘度、 t_0 : 粒子の加速開始時刻、
 C_c : スリップ補正係数(カニンガムの補正係数))

$$C_c = 1 + Kn \left\{ 1.257 + 0.4 \exp \left(\frac{-1.1}{Kn} \right) \right\} \tag{2.10}$$

$$Kn = 2 \frac{\lambda_g}{d} \tag{2.11}$$

これらの式に関する詳しい説明は Ref.2.44 に記されているが、第 1 項はストークスの抵抗、第 2 項は粒子が流体を加速させるとき生じる粒子周りの流体の圧力勾配による力、第 3 項は流体に対する粒子の見かけ質量を加速するのに必要な力、第 4 項は粒子が加速されるとき流体が得た総運動量の時間的変化を表すバセット(Basset)項、第 5 項は外力、第 6 項はブラウ

ン運動や泳動のような媒体の不均質性による運動を起こす外力を表している。 C_C はスリップ補正係数とよばれ、ガスの希釈度を表す無次元数：クヌーセン係数の関数で表される。 $u = 0$ の静止流体中重力場において $t = 0$ で $v = 0$ の粒子が沈降する時、粒子の運動は重力方向の1次元運動となり、周囲流体より、 $\vec{F}_E = m(1 - \rho_g/\rho)g$ の力を受ける。また、粒子が球形あると仮定すると、球が排除した流体の質量の半分だけ加わったような影響を受けるため粒子の見かけ上の質量は $m' = m(1 + \rho_g/2\rho)$ となる。静止流体中なので、バセット項も無視でき、結局式(2.9)は

$$\frac{dv}{dt} = \frac{3\rho_g v^2 C_D}{4(\rho + \rho_g)dC_C} + \frac{(\rho + \rho_g)g}{\rho + \rho_g/2} \quad (2.12)$$

(C_D : 抵抗係数)

と表される。ここで、 C_D は孤立した1つの球形粒子（速度 \vec{v} ）が流体（速度 \vec{u} ）の中を運動するとき、流体から受ける抵抗に関する係数であり、式(2.13)によって表される。

$$\begin{aligned} C_D &= \frac{24}{Re} & : Re \leq 2 \text{ (ストークス域)} \\ C_D &= \frac{10}{\sqrt{Re}} & : 2 \leq Re \leq 500 \text{ (アレン域)} \\ C_D &\approx 0.44 & : Re \geq 500 \text{ (ニュートン域)} \end{aligned} \quad (2.13)$$

つまり、静止流体中における粒子の運動方程式は

$$\frac{dv}{dt} + \frac{1}{\tau}v = \frac{(\rho + \rho_g)g}{\rho + \rho_g/2} \quad (2.14)$$

と簡略化できる。ここで、 τ は粒子速度の緩和時間であり、定常状態に達する時間を表しており、

$$\tau = \frac{d^2(\rho + \rho_g/2)C_C}{18\eta} \quad (2.15)$$

である。これらの方程式を解くと粒子の沈降速度および緩和時間が求められる。代表して水をミストとしたときのその粒径と空気中における落下速度との関係を図 2.10 に示した。

図 2.10 に示すように 10 μm 以上のサイズのみストでは 1~100 mm/s の速度を持ち、これは目に見えて落下している様子がうかがえる。一般に扱われるスプレー法はこの領域に存在し、生み出された粒子は空間中にほとんど滞留していない状態であることがわかる。また、スプレー法の多くが液滴微粒子を生み出すとき必ず速度を持っている。つまり生み出された粒子はすぐに重力や発生時に持っている速度などによって周りに付着してしまうなどの障害と常に対立しなければいけないため、原料の扱いは非常に困難であることが容易に想像できる。一方、表 2.1 から超音波式や静電式、オリフラ振動式などによって発生する液滴微粒子はより小さくかつ発生時に速度を持たないことが分かる。これらの液滴微粒子発生手法を用

いると、前述した $10\ \mu\text{m}$ 以上の液滴微粒子を扱うスプレー法よりも、遙かに原料の制御性が良好であるといえる。そこで、液滴微粒子となった原料が空間中に霧状となって浮遊する様子から、この手法を「ミスト法」と呼ぶこととした。

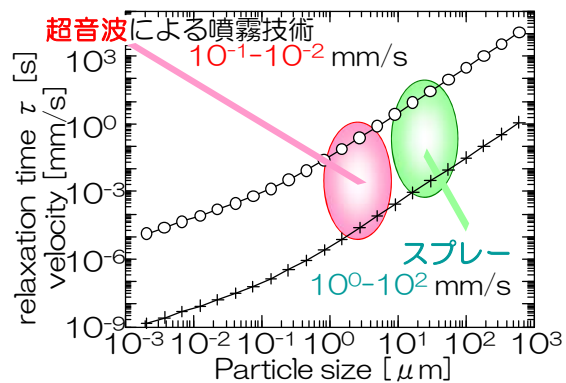


図 2.10 空気中における水滴サイズと落下速度

2.3節 超音波噴霧

2.3.1 超音波の歴史

超音波とは『人間の耳に聞こえない音』のことであり、人間が聞こえる音(可聴音: 約 20 Hz ~ 20 kHz)以上の周波数の音波のことを言う。その歴史は古く、1917 年に P. Langevin が潜水艦探知用超音波送受波器を発明し、1925 年に G.W. Pierce が超音波干渉計を発明して、気体などの音響物性の研究が開始された。これらが超音波の化学的・技術的研究の始まりと言われる。本格的な超音波の研究は、第 2 次世界大戦後からである。大戦中に発達したソナー技術を魚群探知機の開発に、またレーダ技術を金属材料中の超音波探傷に利用するなど大きな成果を収め、超音波の有効性は広く認識されるようになった。

超音波を利用した液体の霧化は 1927 年 W.R. Wood 及び A.L. Loomis らの研究^{2.21)}により広く認知された。それ以後、数多くの人々により実験・考察がされ、超音波霧化技術を用いた商品がこの世に誕生した。超音波加湿器は、1977 年には世界で 120 万台/年が生産された。しかし超音波雰囲気を生ずる微生物がいることが分かり、気体中に微生物が直接漂ってしまうなど、その危険性が指摘され、現在では 5~8 万台程度の規模となっている。そのほかにも超音波は様々な分野で活用され、計測技術、ボルト締め、高周波電源、機械部品、工学レンズ、洗浄機などの動力的な応用に用いられている。さらに、医学の分野でもエコーや、歯石の除去、白内障の手術、腎臓結石の粉碎・除去などが実用化されている。

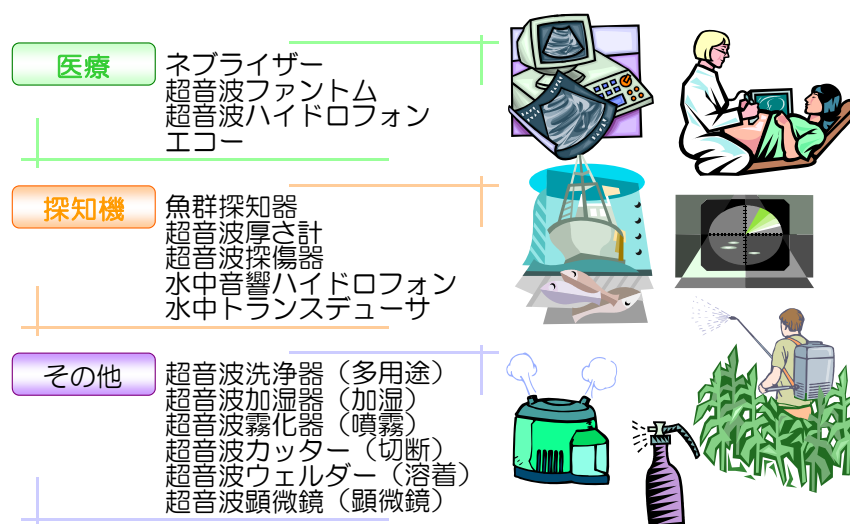


図 2.11 超音波の用途

2.3.2 超音波の物理

このように現代では様々な用途に活用されている超音波であるが、これらは超音波を用いることによって発生する物理的現象をうまく利用している。超音波を用いると図2.12に示すように、発熱、攪拌、凝集、分散、固体の衝撃的破壊、固体の披露破壊、摩擦力低減などの機械的・物理的作用、化学反応の促進、ラジカルの生成、発光などの化学的・物理化学的作用、振動的電位差の発生などの電気化学的作用など作用を利用することが可能である。それらの作用は、超音波の放射圧を利用すること、もしくは放射圧によって媒体中に生じたキャビテーションを利用することによって生み出される。

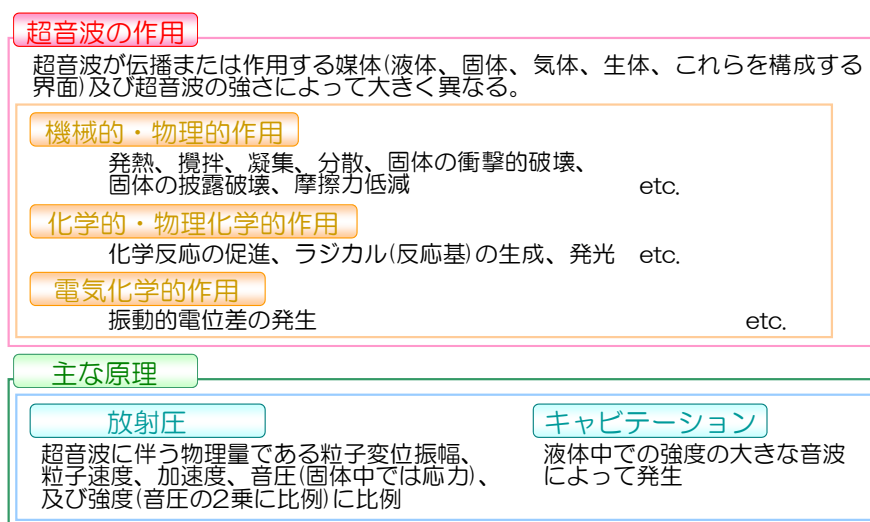


図 2.12 超音波の物理

ここで、簡単に超音波の諸現象に関してまとめておく。

超音波は言うまでもなく、気体、液体、固体などの弾性を持つ媒質中を伝播する波であり、真空中での伝播は不可能である。音波における速度及び加速度はそれぞれ、

$$\text{速度：} \quad v = \omega u = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (2.16)$$

$$\text{加速度：} \quad a = \omega^2 u \quad (2.17)$$

($\omega = 2\pi f$: 角周波数、 u : 媒質の振動変位、 K : 媒質の断熱体積膨張率、 ρ : 媒質の密度)

で表される。式(2.17)からもわかるように、超音波は周波数が高いため可聴音に比べ加速度は大きな値となる。さらに周波数の低い可聴音とは異なり、周波数の高い音にはその指向性が生じる。音の発生源は基本的に点源ではないため、音源より放射された音波は空間で干渉し合い、その結果伝播空間中に音波の強弱(音圧の粗密)ができる。これが音による指向性である。波長に比べて音源の寸法が大きくなるに従って指向性が鋭くなり、一般に大きなスピ

一カを用いた方がその音質や臨場感などが増加すること、この指向性のためである。また、同じ波である電磁波と比較すると音速は早いものでも数千 m/s にすぎないので、周波数が低くても波長を短くすることが出来る。このため、音波は電磁波に比べ、指向性を容易に鋭くできる。

2.3.3 キャビテーションの発生

前節にて説明したように、超音波は簡単に大きな加速度を得ることができる。そのため、図 2.13 に描いたように音圧を大きくしていくと、その音圧の振幅により負圧を発生させられる。伝播媒体が液体であれば分子が動くので、その圧力変化で分子密度の疎な部分が生じる。これがキャビテーションの発生原理である。噴霧はこのキャビテーションの発生が一つの要因と言われている。キャビテーションが発生するとその周囲の分子は分子密度の疎な部分に向かって押し寄せ、破裂・消滅する。この際の分子の挙動は非常に高速であり、局所的であるがそのエネルギーは数百 atm もの圧力に相当すると言われている。

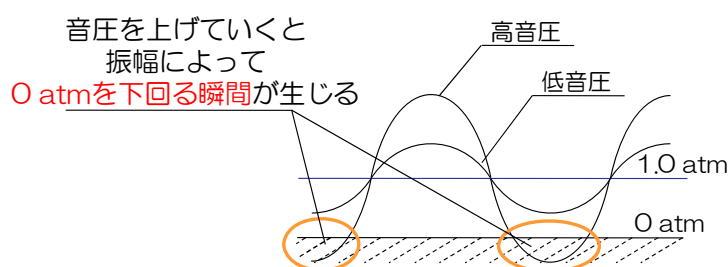


図 2.13 キャビテーションの発生機構

2.3.4 超音波噴霧の現象

超音波による液体の噴霧は、どのように発生するか様々な説^{2.45)}がある。その中の有力説を簡単に説明する。超音波の振動エネルギーを液体に与えると、液面や液内部に周波数固有のキャピラリー波（毛細表面波, capillary wave）やキャビテーション（空洞現象, cavitation）が発生し、液面に無数の毛細表面波ができる。このとき液の表面張力よりもその振幅が大きくなると、液の規則的分裂が起こり、液体が噴霧する。また、毛細表面派によって水の表面張力が減少し、霧状になりやすくなると言う報告もある。

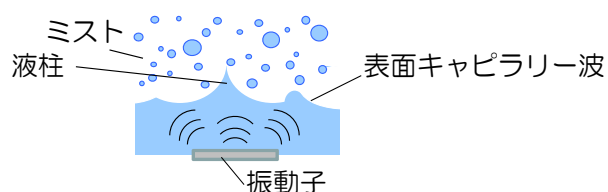


図 2.14 超音波噴霧の様子

音圧と表面張力の釣り合いを考えた運動方程式は、

$$\rho gh = P(x, y) + \gamma \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \quad (2.18)$$

と表せ、この方程式を解くことによって液界面の様子をシミュレートすることも可能である。

ところで、これまで水や純粋による液体の噴霧は多く報告されているが、ほかの溶媒による噴霧はほとんど研究が行われていない。そこで本研究において様々な溶液を利用して噴霧実験を行った。一般に得られる水道水では水面に液柱がたち噴霧が起こる。ほかの溶液では液柱が立たずに噴霧が起こる場合や、液柱は立つが噴霧が起こらない場合、液柱も噴霧も起こらない場合などの現象が起こる。液柱と噴霧は別々の現象であることがわかり、噴霧には少なくとも 2 つ以上のパラメータが関連している事がわかる。この超音波噴霧の“ふらつき”に関しては今後の研究で解明する必要がある。

また、前節でも説明したように、超音波噴霧で得られるミストサイズは式(2.7)でおおよそ表すことが出来る。この式よりミストサイズは表面張力 σ と密度 ρ 、振動数 f に影響されるがわかる。そこで、水道水と純水および、本研究で用いることの多い酢酸亜鉛(ZnAc_2)溶液を用意し、ミストサイズを測定することとした。 ZnAc_2 溶液は 0.3 mol/L まで濃度を変化させた。ミストサイズを測るために光学的に測定することも可能であるが、ここでは装置の都合上、シアノアクリレートを用いて、噴霧したミストにかざし、凝固した部分を顕微鏡で観測する方法を用いた。超音波振動子は 2.4 MHz のものを用いた。その観測図を図 2.15 に、ミストサイズを図 2.16 に示す。また、比較のために式(2.7)を用いて計算した振動数とミストサイズを図 2.17 に示す。

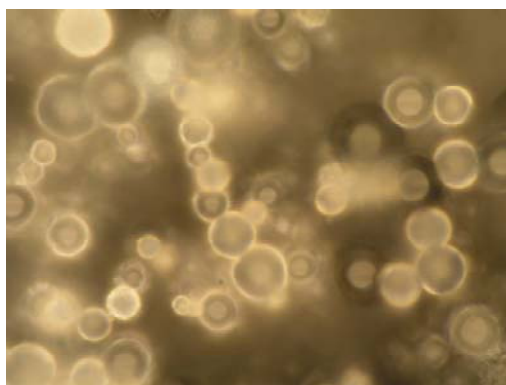


図 2.15 超音波によって噴霧されたミストの顕微鏡写真
(シアノアクリレートを用いて捕捉)

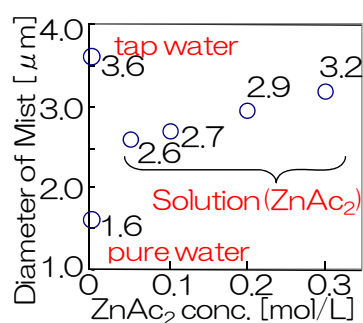


図 2.16 溶液とミストサイズの関係

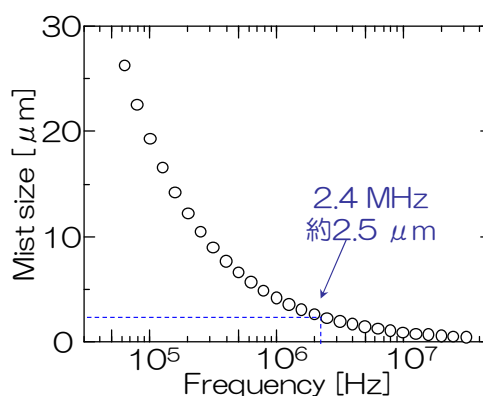


図 2.17 超音波噴霧における振動子の周波数とミストサイズの推算値

これらの結果を比較すると、式(2.7)による実験式は比較的そのミストサイズを反映していると思うが、液の種類や溶液の濃度によって変化している様子も見られる。これはおそらく液中に含まれる不純物や電解質などのため、その推算式からのずれが生じていると考えられる。つまりこの結果は式(2.7)だけでミストサイズを表すことが出来ず、不純物に依存していることから考えると、電離度などとも相関があることが明らかである。この件に関する報告は現段階ではそれほど報告されておらず、定量的に論じられた理論も完成していない。この分野に関しても今後の研究で解明する必要がある。

これらのことより超音波噴霧は研究としてはまだまだ未知な部分が多く存在するため、これから将来の研究者による解明が期待される。

2.4節 超音波噴霧ミスト CVD 法

超音波噴霧ミスト CVD 法とは、前節で説明したように、ミスト CVD 法で最も重要なプロセスの一つである原料供給に超音波を利用し、原料を噴霧させ空間中に浮遊させることで、その制御性を上げた手法である。本研究では、この手法を基礎とし均質膜を成長するための手法を考案した。すなわちこの新手法を今後の実用化や産業化を目標とし、確立することを目指した。

これまでの超音波噴霧ミスト CVD 法では管状炉を利用するものが一般的である。しかしこれは均質な膜を成長することに関しては疎い。特に大面積に渡って均質な膜を成長することは非常に難しいと予想される。半導体分野ではこの大面積化という技術は、太陽光発電パネルや映写ディスプレイなどの分野で日々新しく改良が行われており、熱望されている。そこでこの大面積化に適した手法として、本研究では細い空間(Fine Channel)に原料ミストガスを供給する Fine Channel Mist (FCM) CVD 法と Linear Source Mist (LSM) CVD 法という 2 つの新しい手法を考案した。また、高品質化のための Hot-wall 型のもの(Hot-wall type mist CVD 法)も当研究室では用いている。これらの 3 手法に関してその特徴と利点を述べる。

2.4.1 ファインチャネル方式

ファインチャネル(Fine channel:FC)方式は、成膜効率を上げるために原料ミストガスの成膜基板への押しつけ効果を狙い、成膜基板上の反応空間を狭く設計した構造を持つ成膜手法である。外観図を図 2.18 に記す。

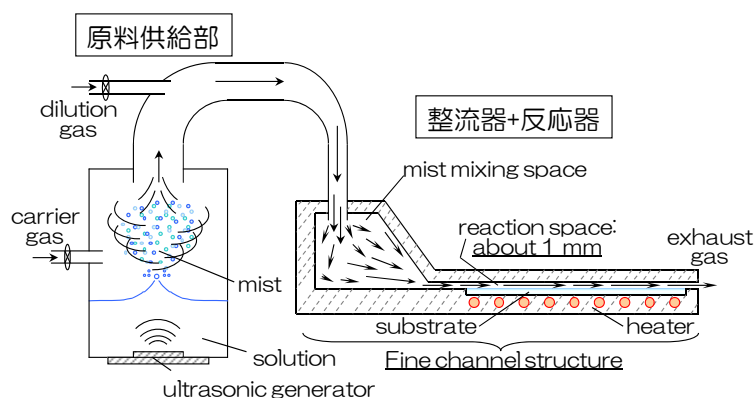


図 2.18 ファインチャネル方式ミスト CVD 法

この構造を簡単に作るためには峡差二平板構造を用いるのが適している。峡差二平板構造とは二つの平板をマスクなどによって重ね合わせた構造であり、本研究における FC 方式の成膜空間では、1 mm 程度の隙間を空けた峡差二平板構造を有する成膜装置を用意した。噴霧された原料ミストガスが整流され細い反応路に導入される。反応基板上にくるとき原料ミストガスは、整流部で整流された後急激に狭くなった反応空間に導入されるため、流体の圧力降下によってその運動エネルギーが減少し、速度を失ったミストは重力方向へ沈降する。このため原料の基板への押しつけ効果が期待できる。また、反応炉での加熱を試みる際、反応

空間が広いと反応ガスは比較的加熱されにくいですが、峡差二平板に導入された気体は効率よく加熱され反応温度に達する。そのため FC 構造は高い反応効率の達成も期待できる優れた構造である。

2.4.2 リニアソース方式

リニアソース(Linear source:LS)方式は、生産性をあげるために考えた方式であり、原料ミストガスをカーテン状に整流させ、基板に押しつける成膜手法である。図 2.19 に示すように連続プロセスへの対応に優れている。またこの方法では整流部と反応部が独立していることにより、熱分解課程を経る反応でも、整流部における原料の損失を心配する必要性がない。しかし、一方で反応部が開放されているため、不純物などの混入を出来る限り軽減させたい時には、周りの雰囲気調整が必要であったり、原料ミストガスが基板に到達したまさにそのとき熱が加わり原料が急激な温度変化を伴って反応を起こすため、結晶性膜を成長する時には粗い結晶構造の膜が成長する可能性が心配される。

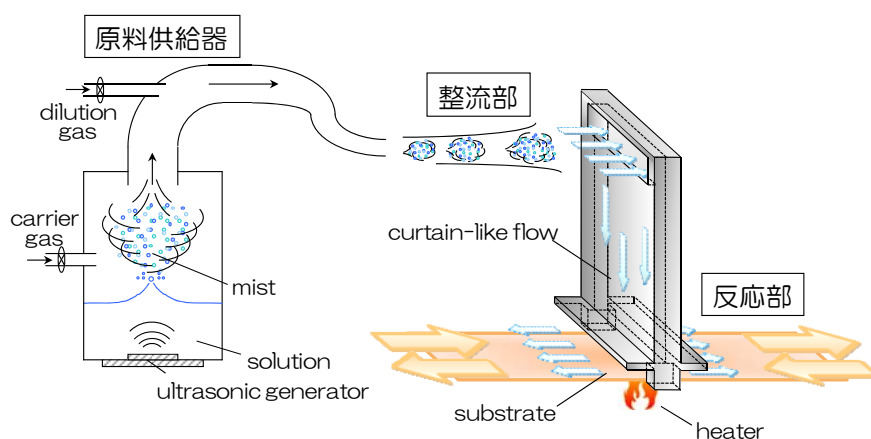


図 2.19 リニアソース方式ミスト CVD 法

2.4.3 ホットウォール方式

ホットウォール(Hot Wall)方式は、結晶性薄膜を成長する際の結晶性をあげるために考案した手法である。この方法では原料ミストガスが効率的に基板へ衝突することも期待できる。これは流体が温度の低い方向へ移動する熱泳動という物理現象のためである。つまり、暖かい壁面よりも温度の低い基板への原料ミストガスの流動がおり、原料使用効率の増加が期待できる。この手法は高温での成長を考慮した方法であり、大面積に渡って均質な膜を得るのは難しい点もあるが、結晶性膜を作る際には適した手法であるといえる。

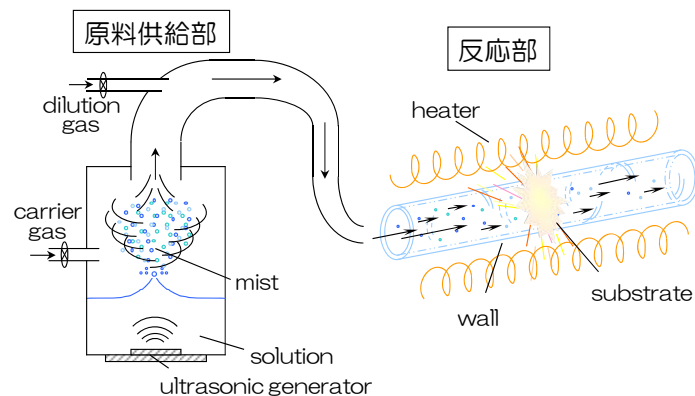


図 2.20 ホットウォール方式ミスト CVD 法

2.5節 まとめ

以上、ミスト法の有用性について述べた。これからの社会ではますます環境問題や高付加価値などが重要視されることは明らかであり、それに伴い製品作製時の消費エネルギー、運用コスト、装置コストなどといったものの低減・簡便さなどがさらに大きな意味を持つてくることは言うまでもないことである。そこで、安全で安価かつ省エネルギーな成膜方法であり環境に対する負荷も小さい、本手法の要望は高く、それに関する研究の意義は高い。また、前節で示したように、ミスト法を用いて効率化や大面積化や産業化を考慮し 3 種類の手法を当研究室では用いている。この中でファインチャネル方式とリニアソース方式は本研究のオリジナルであり、未知な要素および現象が多々存在する。

そこで、前章で記した ZnO 薄膜の重要性を考慮し、本研究では超音波振動子によってミスト化した原料を、Fine Channel に導入し成膜するファインチャネル方式のミスト CVD 法で ZnO 薄膜の成長を試み、その課程や測定結果から、その諸原理および特性に関して研究することとした。

The roman of Mist CVD method

Toshiyuki Kawaharamura

H. Nishinaka, Y. Kamada, D. Shinohara, K. Kiba, N. Kameyama,
and Prof. S. Fujita.

healthcare

moisture
humidification
aroma
deodorization
disinfection

Sauna
theatricalism
amusement

industrial

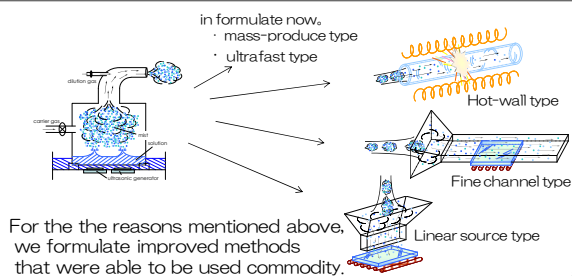
engine
turbine
printing
CVD
film fabrication
Spray dry



and so on...

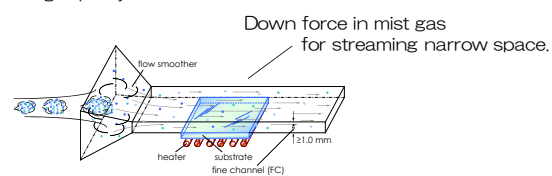
Mist has scalability.
So, we apply mist to CVD.

1

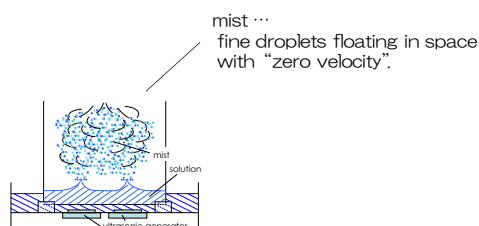


5

Energy-conservation
High effect
High quality



Fine channel mist CVD method 6

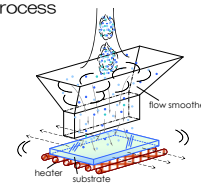


2

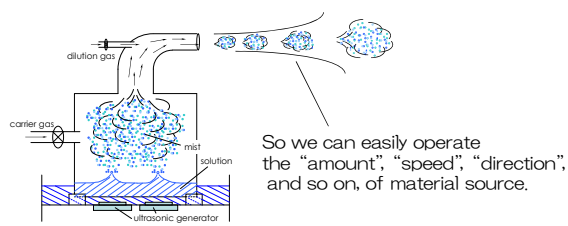
Linear source mist CVD method

Corresponding to a continuous process
by gas flow coating system
with curtain-like flow.

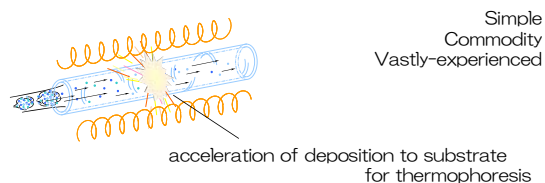
Large-area or large-scale
Continuous
Scalable



7



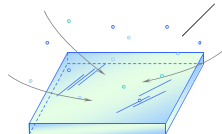
3



Hot-wall type mist CVD method

8

Thus, it is necessary only
"to control the mist flow" for CVD.



This is one of the most important
features in mist CVD.

4

Brighten mist CVD method's prospects



9

図 2.21 ミスト CVD の開発の歴史

参考文献

- 2.1) S. Major, A. Banerjee, and K.L. Chopra, "Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, Vol.108 (1983) pp.333-340.
- 2.2) A.F. Aktaruzzaman, G.L. Sharma, and L.K. Malhotra, "Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, Vol.198 (1991) pp.67-74.
- 2.3) K.T. Ramakrishna Reddy, H. Gopalaswamy, P.J. Reddy, and R.W. Miles, "Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO films grown by spray pyrolysis", *J. Cryst. Growth*, Vol.210 (2000) pp.516-520.
- 2.4) B.J. Lokhande, P.S. Patil, and M.D. Uplane, "Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique", *Physica B*, Vol.302-303 (2001) pp.59-63.
- 2.5) M.D.L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, O. Solorza, and D.R. Acosta, "Characteristics of ZnO:F thin films obtained by chemical spray. Effect of the molarity and the doping concentration", *Thin Solid Films*, Vol.394 (2001) pp.241-248.
- 2.6) G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrosol process", *Thin Solid Films*, Vol.77 (1981) pp.81-90.
- 2.7) Y. Lee, H. Kim, and Y. Roh, "Deposition of ZnO Thin Films by the Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, (2001) pp.2423-2428.
- 2.8) T.T. Mercer, R.F. Goddard, and R.L. Flares, *Ann. Allergy*, Vol.26 (1968) pp.18.
- 2.9) K.T. Whitby, D.A. Lundgren, and C.M. Peterson, "Homogeneous aerosol generators", *Int. J. Air Water Poll.*, Vol.9 (1965) pp.263-277.
- 2.10) K.E. Lauterbach, A.D. Hayes, and M.A. Coeiho, *AMA Arch. Int. Health*, Vol.13 (1956) pp.156.
- 2.11) H.S. DeFord and M.L. Clark, "Highly stable aerosol generator", U.S.Patent, 4298496 (1981).

- 2.12) L. Dautrebande. Microaerosols, Academic Press, New York, (1962).
- 2.13) L.J. Mets, "Aerosol beam microinjector", U.S.Patent, 5240842 (1993).
- 2.14) K.R. May, "An Improved Spinning Top Homogeneous Spray Apparatus", J. Appl. Phys., Vol.20 (1949) pp.932-938.
- 2.15) W.H. Boschoff, Proc. Inst. Mech. Eng., Vol.166 (1952) pp.443.
- 2.16) W.H. Walton and W.C. Prewett, Proc. Phys. Soc., Vol.62 (1949) pp.341-350.
- 2.17) M. Lippmann and R.E. Albert, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol.28 (1967) pp.501.
- 2.18) J.O. Hinze and H. Mifburn, J. Appl. Mech., Vol.17 (1950) pp.145.
- 2.19) Lord Rayleigh, Phil. Mag., Vol.41 (1871) pp.107, pp.274, pp.447. Also Scientific Papers I, pp.87.
- 2.20) Lord Rayleigh, Proc. Roy Soc., Vol.39 (1879) pp.71. Also Scientific Papers I, pp.377 (esp. p. 391).
- 2.21) W.R. Wood and A.L. Loomis, "The Physical and Biological Effects of High Frequency Sound Wave of Great Intensity", Philos. Mag., (1927) pp.417-437.
- 2.22) R.J. Long, "Ultrasonic Atomization of Liquids", J. Acoustical Soc. Amer., Vol.34 (1962) pp.6-8.
- 2.23) N.A. Dimmock, "Production of Uniform Droplets", Nature, Vol.166 (1950) pp.686-687.
- 2.24) A.C. Rayner and H. Hurtig, "Apparatus for Producing Drops of Uniform Size", Science, Vol.120 (1954) pp.672-673.
- 2.25) R. H. Magarvey and B. W. Taylor, "Apparatus for the Production of Large Waterdrops", Rev. Sci. Instrum., 27 (1957) 944-947.
- 2.26) B.J. Mason, O.W. Jayaratne, and J.D. Woods, "An improved vibrating capillary device for producing uniform water droplets of 15 to 500 μm radius", J. Sci. Instrum., Vol.40 (1963) pp.247-249.
- 2.27) D.J. Ryley and M.R. Wood, "The construction and operating characteristics of a new vibrating capillary atomizer", J. Sci. Instrum.,

Vol.40 (1963) pp.303-305.

- 2.28) J.M. Schneider and C.D. Hendricks, Rev. Sci. Instrum., Vol.35 (1964) pp.1349-1350.
- 2.29) R.G. Pinnick, J.M. Rosen, and D.J. Hofmann, "Measured light-scattering properties of individual aerosol particles compared to Mie scattering theory", Appl. Opt. Vol.12 (1973) pp.37-41.
- 2.30) M.J. Fulwyler, R.B. Glascock, R.D. Hubirt, and N.M. Johnson, "Device Which Separates Minute Particles According to Electronically Sensed Volume", Rev. Sci. Instrum., Vol.40 (1969) pp.42-48.
- 2.31) J. Zeleny, Proc. Cambridge Phil. Soc., Vol.18 (1915) pp.71-93.
- 2.32) J. Zeleny, "Instability of Electrified Liquid Surfaces", Phys. Rev., Vol.10 (1917) pp.1.
- 2.33) C. Johnson. "Production of Liquid Drops", Nature, Vol.197 (1963) pp.1092-1093.
- 2.34) B. Vonnegut and R.L. Neubauer, "Production of Monodisperse Liquid Particles by Electrical Atomization", J. Colloid Sci., Vol.7 (1952) pp.616-622.
- 2.35) V.G. Drozin, "The Electrical Dispersion of Liquids as Aerosols", J. Colloid Sci., Vol.10 (1955) pp.158-164.
- 2.36) M.A. Nawab and S.G. Mason, "The Preparation of Uniform Emulsions by Electrical Dispersion", Journal of Colloid Science, Vol.13 (1953) pp.179-187.
- 2.37) Wuled Lenggoro, 奥山 喜久夫, 「静電噴霧法によるナノ粒子の合成及び計測」, J. Aerosol Res., Vol. 20 (2005) pp.116-122.
- 2.38) 金丸 真広, 横山 奈津子, 足立 元明, 「交流高電圧を用いた静電噴霧法」, J. Aerosol. Res., Vol.21 (2006) pp.233-238.
- 2.39) J. Rosell-Llompart and J. Fernandez de la Mora, "Generation of Monodisperse Droplets 0.3 to 4/ μ m in Diameter from Electrified Cone-jets of Highly Conducting and Viscous Liquids", J. Aerosol Sci., Vol.25 (1994) pp.1093-1119.
- 2.40) J. Rosell-Llompart, I.G. Loscertales, D. Bingham, and J. Fernfindez de la Mora, "Sizing Nanoparticles and Ions with a Short Differential Mobility

Analyzer", J. Aerosol Sei. Vol.27 (1996) pp.695-719.

- 2.41) 小野田 有吾, 「格子電極構造の 3 次元配列イオントラップ」, 高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻 修士論文, (2007) pp.12.
- 2.42) Kikuo Okuyama and I. Wuled Lenggoro, "Preparation of nanoparticles via spray route", Chemical Engineering Science, Vol.58 (2003) pp.537-547.
- 2.43) M. Kerker, "LABORATORY GENERATION OF AEROSOLS", Advances in Colloid and Interface Science, Vol.5 (1976) pp.105-172.
- 2.44) 奥山 喜久夫ら, 「微粒子工学」, オーム社出版局, (1992).
- 2.45) 千葉 近, 「超音波噴霧」, 山海堂 (1990).

第3章

ミスト CVD 法による成膜装置の開発 及び 多結晶 ZnO 薄膜の成長

ミスト法を金属酸化物薄膜の成長に利用するにあたって、その多くが化学反応を基礎となす。そのためミスト CVD 法と呼ぶことが出来るが、このミスト CVD 法をこれからの産業の中で十分に実用的である薄膜成長手法として確立するため様々な実験、研究および開発を行った。

本章ではその一例として ZnO 薄膜を対象に、大面積化を目指して行った整流機構の開発、原料供給量を増やすために行った研究、ZnO 薄膜の大面積化等に関して報告する。

3.1節 ミストを含む流体の整流機構の開発

一般の成長において最も重要視されることはその均質性にある。特に CVD において均質な膜を成長するにあたって最も重要なことは原料の整流である^{3.1)}。特に大気圧雰囲気気化では熱による対流が発生し、基板温度が 400 °C であれば 1 m/s 近くもの上昇気流が生じる(図 3.1)。

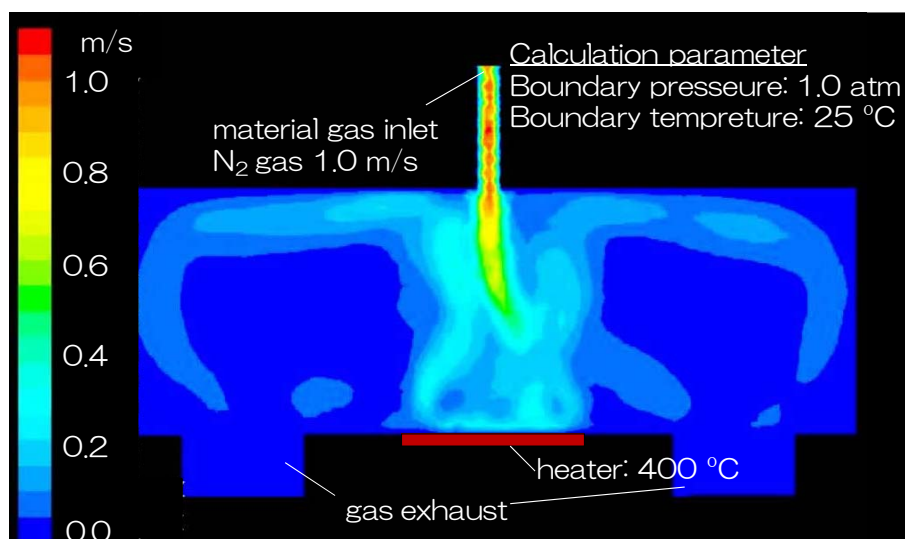


図 3.1 一般的な反応チャンバー内における熱対流の影響
加熱基板温度：400 °C、キャリアガス：N₂、同流速：1 m/s、壁面温度：25 °C

そこで本研究でファインチャネル(FC)構造およびリニアソース(LS)構造を利用した装置を考案した^{3.2-4)}(図 3.2)。FC 構造は成膜効率を上げるために反応空間を狭く設計した構造を持ち、熱による対流を無視することが可能である。また、LS 構造はカーテン状の流れを作り出し、基板上に吹き付ける方法であるが、その吹き出し口に対流による影響が出ない範囲の距離まで近づけることが出来る(2 章参照)。

ところで、ここで提案した新たな構造だけでは熱による対流は防げても、均質膜を成長させるための原料流の整流機構を持ち合わせていない。これまであらゆる分野における必要性から流体の整流方法には様々な手段が存在する。ところが、その多くが邪魔板^{3.5,6)}を用いた方法である。この邪魔板を利用する手法では、ミスト法のような液滴が浮遊しているような流体を整流するとき、結露などの心配が生じる。また、これらの多くが気体のみの整流を目的としたものであり、気液混相の流体を整流するために作られたものではない。そのため、ミスト法のような液滴微粒子が大量に浮遊している流体を整流する場合にはこれらの方法は適していない可能性もある。事実、液滴微粒子を整流できるような整流器もいくつか考案^{3.7,8)}されており、ミスト法の整流機構としてこれらを適用し実験を行ったが、あまりうまくいかなかった^{3.4)}。

そこで、本研究でミストを含んだ流体を整流するために、衝突混合という手法^{3.9)}を考案した(図 3.3)。この構造はミストを含むガスを整流するために、ミスト含有ガス同士を衝突させガスの混合を行い整流させる構造を有している。このミスト含有ガスの整流機構で最も重要なことは 2 点ある。まず一点は、流入口と流出口のそれぞれの合計断面積 S_i および S_o が

$$S_i \geq S_o \quad (3.1)$$

の関係になっていることである。これは、流出口面積を流入口面積よりも狭くすることによって、入ってきた流体は圧力勾配を生じ、速度を失い、その余ったエネルギーのために流体は流出口に対して垂直な方向へ広がり、均質に分散・拡散を起こし、流出口で速度分布の小さな流れとすることが出来るからである。また、もう一点はミスト含有ガスの滞留部を設置することである。これは、流入したミストガスが体積の大きなミスト滞留部に導入されたとき、その速度を失い、滞留部にてガス中に浮遊しているミストが混合する際、壁面やミスト同士が衝突することなく拡散し合うだけに十分に大きな空間が必要であるからである。このミスト滞留部を設置することによって流出口に対して垂直な方向へ、ミストが結露など起こすことなく広がり、流出ガス中に均質に分散・拡散させることが可能である。

これらの考えが正しいかどうかを検証するに当たって、近似的にミストを含まないガスにおける流体の挙動を評価するために、シミュレートを行った。このとき 100 mm 角基板に対して十分に均質な薄膜の成長が可能のように余裕を持たせ、流出口幅：150 mm とし、流出口流路高：1 mm、ミスト滞留部高さ：15 mm、流入口数：2 つ、流入口内径： $\phi 8.0$ mm、流入流体：N₂、流体流入速度：1.0 m/s、基板加熱温度：300～900 K で行った。また、流体解析には、Fluent Inc. のシミュレーター：Fluent 6.2 を用いた。このシミュレーターは、ナビエ・ストークス式および熱収支や物質収支などの支配方程式を、有限体積法を用いて離散化し解いている。図 3.4 にシミュレートに用いた構造およびその名称、図 3.5 に基板温度 700 K における流体の速度分布のシミュレート結果、図 3.6 に基板上面における(a) 成膜導入部からの距離と流速分布(基板温度：700 K)、(b) 基板温度と流速の偏差率の関係(凡例は成膜導入部からの距離)を示す。

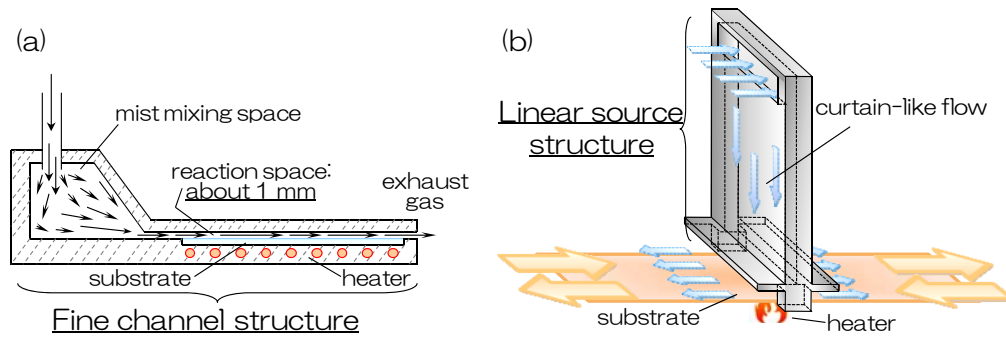


図 3.2 熱対流の影響を最小限にするために考案した構造
(a) ファインチャンネル(FC)構造 (b) リニアソース(LS)構造

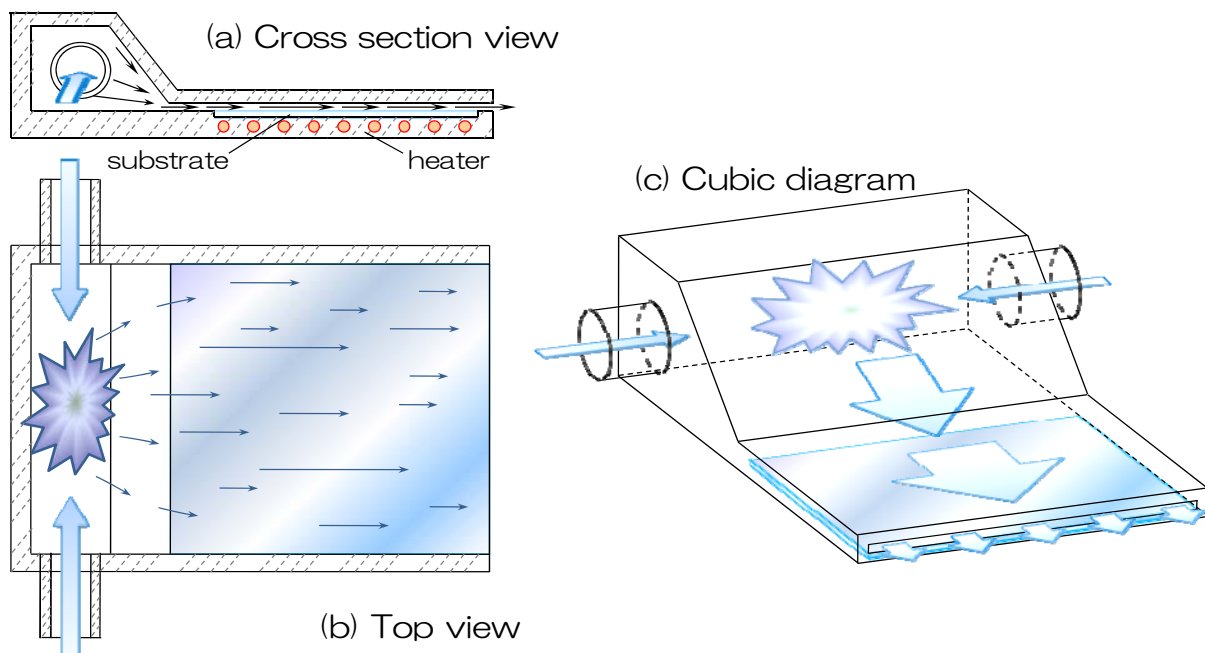


図 3.3 衝突混合の構造を用いた装置の一例
ミスト(液滴微粒子)が浮遊する流体同士を衝突させることで混合を行い、整流させる。
(a) 断面図 (b) 上面図 (c) 立体図

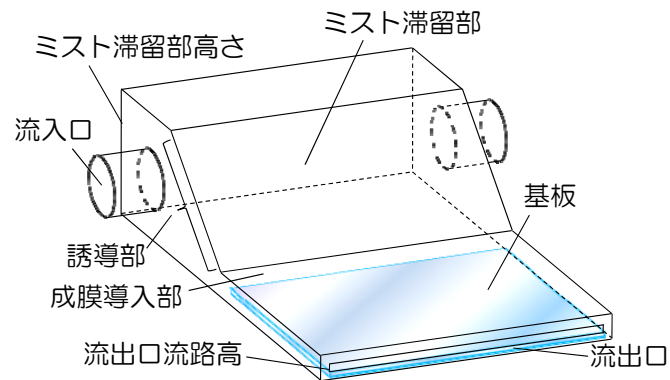


図 3.4 シミュレートに用いた整流器の構造およびその名称

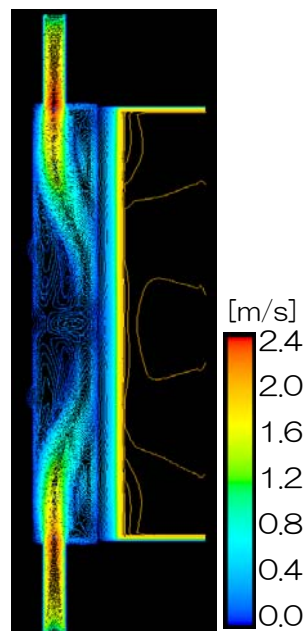


図 3.5 流体の速度分布(シミュレート結果) 基板温度 700 K

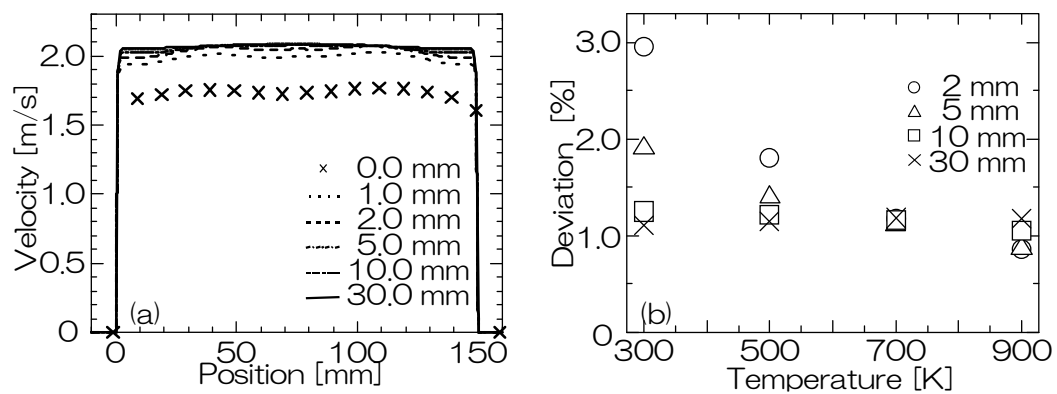


図 3.6 基板上面における (a)成膜導入部からの距離と流速分布 (基板温度：700 K)
(b)基板温度と流速の偏差率の関係 (凡例は成膜導入部からの距離)

図 3.5 の等高線は装置内の流体の速度分布を示しており、その間隔が疎なほど流体の速度分布が小さいことを示している。この図から分かるように、衝突混合を用いた方法で整流を行えば、150 mm もの区間に渡って簡単に流体を整流することができる。また、図 3.6 (a) に示す成膜導入部からの距離と流速分布の関係から、成膜導入部からの距離が遠いほど、幅方向に対する速度分布が小さくなり整流されていることがわかる。しかしながら、その距離もほんの 1~2 mm 程度で一定の速度になっていることから衝突混合によって十分に整流できていることがわかる。図 3.6 (b) には基板温度を変化させたときの、流速の偏差率を示したもので、凡例は成膜導入部からの距離を表している。この図から、衝突混合を用いると流速の偏差率が 1 % 程度に収まる様子がわかる。また、温度が低いと整流ために、成膜導入部からの距離を大きくとる必要があるが、温度を高くするに従って、その距離が短くなっている様子がわかる。700 K ではすべての領域で流速の偏差率が一定となっていることもわかる。

このように、衝突混合を利用すれば十分流体を整流することが可能であることがわかる。

同様に、本研究では図 3.7 に示すような構造の整流器も考案した。この構造は①ガス成分の方が液滴微粒子よりも先に壁面の到達することにより起こる巻き返し(噴き上げ)を利用して液滴の壁面への衝突を出来る限り軽減でき、さらに、②結露した液滴が滴ることを防ぐことが出来る。

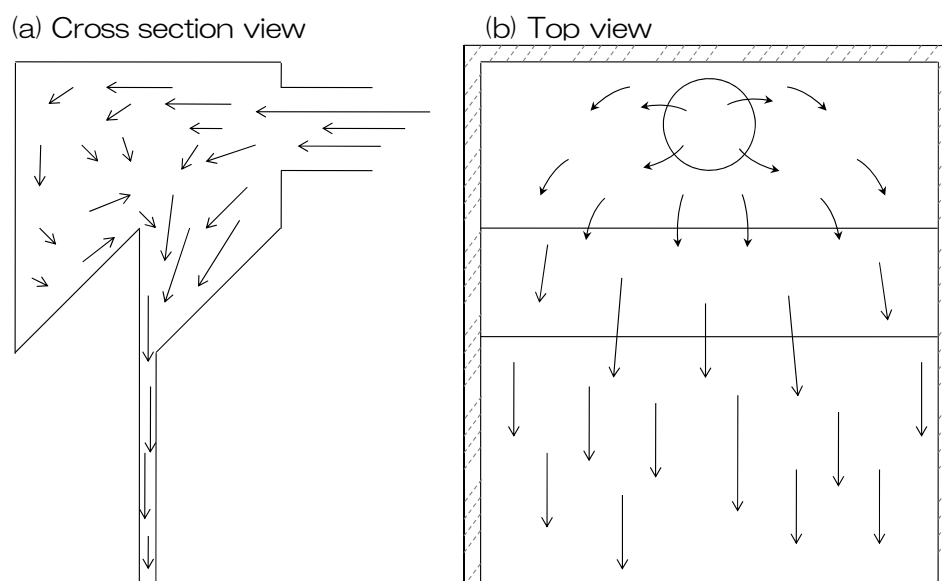


図 3.7 巻き返し(噴き上げ)を利用し結露を防止できる整流装置

原料搬送部にこれらの構造を用いれば、大気圧中での CVD の一種であるミスト CVD 法でも均質膜を成長できることが出来る。同時に、原料ガスが壁面などへの衝突によって発生する結露などの原料損失を最小限にとどめることが出来る。そのため、これらの構造を用いることは、ミスト CVD 法にとって大変有効な手段であるといえる。

本研究ではそれぞれの手段をミスト法の整流器として適用し、実験を行った。以後それぞれの構造の名前を用いてファインチャネル(FC)方式及び、及びリニアソース(LS)方式のミスト CVD と呼ぶ。

3.2節 ミスト CVD 法への超音波噴霧の活用

超音波噴霧の有効性は前章で述べたが、ミスト CVD 法に利用する場合、そのエネルギー効率や噴霧量などに関して検討しなければならない。

3.2.1 超音波の指向性

超音波による噴霧がどのようにして起こるかに関しては、前章にて説明をしたとおりである。つまり、音圧の経時的な変化によって媒体物質が振動を起こし、その振動エネルギーが表面張力や重力などによる均衡を超えると噴霧が起こる。では どの周波数帯域の振動子を持ちれば最も効率よく噴霧を行うことが出来るのであろうか。本項ではそれに関して検討を行う。

図 3.8 に示すように底に振動子が設置されている場合、出来る限り媒体の界面にそのエネルギーを集約させた方が噴霧の効率を上げることが出来ると予想される。つまり指向性が高い方が好ましいことがわかる。ホイヘンスの原理によれば音は点源からは放射状に広がるが、一般的に存在する音源は面状であるため、周波数に応じて空間的に音圧の強弱が生じる。これが指向性である。この指向性の強くなる周波数の振動子を用いれば、より効率よく媒体を噴霧できる。そこで、図 3.8 に示すような簡単な平板振動子における音波の伝播を考える。

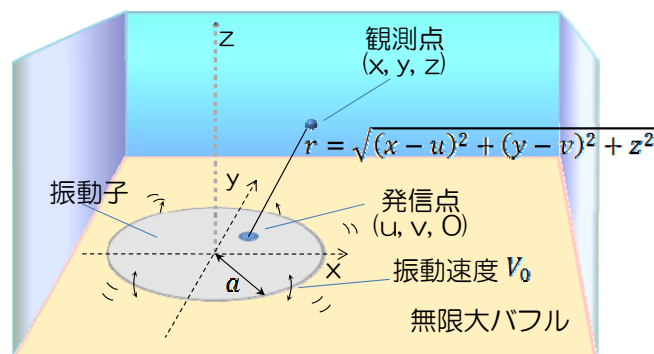


図 3.8 無限大バフル中にある円形振動板

ここで、微小振動面 $dS (= dudv)$ は振動を起こしその音圧は観測点 (x, y, z) において、

$$dP = j\omega\rho \frac{V_0}{2\pi r} \exp(-jkr) dudv \quad (3.2)$$

となる。つまり、観測点 (x, y, z) における振動板全面からの音圧は

$$P = j\omega\rho \frac{1}{2\pi} \iint \frac{V_0 \exp(-jkr)}{r} dudv \quad (3.3)$$

となる。

ところで、音圧の最も強いところは中心軸状のどこかにあることが予想される。そこで、まずは中心軸上における音圧を考えてみることにする。中心軸上ではその対称性により、 x, y は一軸で表すことが出来、半径方向の座標を v とすると、 $dS = 2\pi v dv$ とすることが出来る。また、観測点の座標は $(0,0,z)$ となるので、 $r = \sqrt{2v^2 + z^2}$ となり、式(3.3)は

$$P = j\omega\rho V_0 \int \frac{v \exp(-jk\sqrt{2v^2 + z^2})}{\sqrt{2v^2 + z^2}} dv \quad (3.4)$$

となる。これを解くと、

$$|P| = 2\rho c |V_0| \left| \sin \frac{\pi}{\lambda} (\sqrt{z^2 + a^2} - z) \right| \quad (3.5)$$

となり、振動板の中心からの距離 z と外周からの距離 $\sqrt{z^2 + a^2}$ の差が波長 λ の整数倍となる位置で音圧は 0 となり、逆に $\lambda/2$ の奇数倍の位置では音圧の絶対値 $|P|$ が最大値 $2\rho c |V_0|$ となることがわかる。

ここで、 $|P|$ は音圧の振幅変動の大きさを表し、この値が 0 であれば、その位置で振幅は起こらず無音領域となり、逆に値が大きいと、振幅変動が大きく、その位置では最も大きな音が伝達する領域である。つまり、この値が最大となる領域に媒体の界面を持ってくると激しく振動を起こすので、最も噴霧などが起こりやすい場所となる。余談ではあるが、この $|P|$ の値は、平板振動子を扱うとき、 $\rho c |V_0|$ を用いて規格化することが多い。これは、無限空間内で平板振動子を用いたとき、 $|P|$ の最大値は $2\rho c |V_0|$ であり、この中で、震動源や媒体などの物性値 (ρ, c, V_0) はそれぞれ材質により固有な値を有するため、それらの値を考慮に入れない方が汎用性に優れているためである。

さて、以上のことより、最も効率よく媒体を噴霧するためには、振幅変動の大きな領域に媒体の界面を設置すればいいことが分かったので、式(3.3)を用いて振幅変動の空間分布を計算した。図 3.9 にその結果を示す。ここでは、媒体は無限に存在する 25 °C の水とし、振動数の異なる数種類の平板圧電素子（半径 9.75 mm）を用いたものと仮定している。プログラムは Apx.5 にて示す。ここで、計算のし易さのために、極座標 ($u = R \cos \theta, v = R \sin \theta$) を用い、式(3.3)を

$$P = j\omega\rho \frac{1}{2\pi} \iint \frac{V_0 \exp(-jkr)}{r} R dR d\theta \quad (3.3)'$$

と変換している。

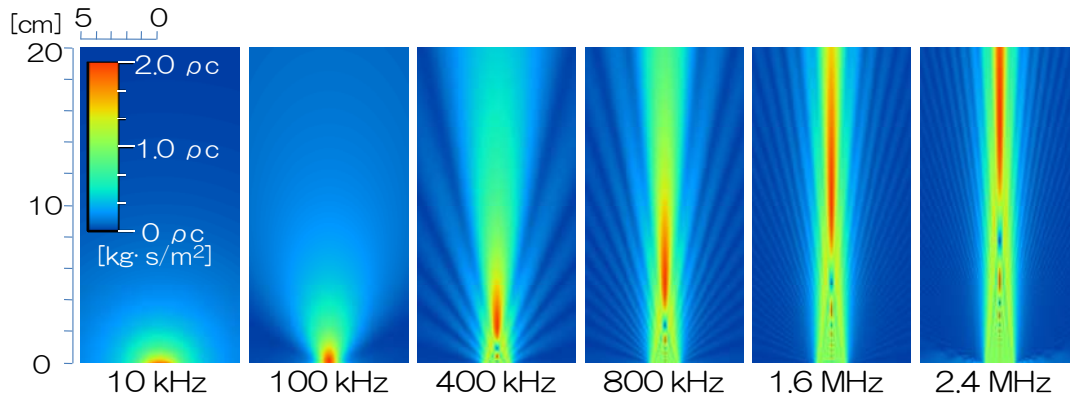


図 3.9 周波数による音圧の振幅変動の空間分布

これらの結果から分かるように、可聴音程度の周波数であれば放射状に分布している様子が分かるが、周波数を上げていくにしたがって、振動子に対して鉛直方向へ音が集約し、レーザーのように伝達している様子がわかる。水中では、振動数が **1 MHz** を超えると、指向性はとても鋭くなり、ほとんど一直線上に集約している様子がみられる。また、周波数の上昇に伴い、図中の赤い領域で表される振幅変動の最も激しい領域は離散的に存在しだし、それは振動子から徐々に離れていく様子が分かる。この振幅変動が最大となる領域の位置は式 (3.5) から

$$\sqrt{z^2 + a^2} - z = \frac{n\lambda}{2} \quad (3.6)$$

で与えられ、

$$z = \frac{1}{n\lambda} \left\{ a^2 - \left(\frac{n\lambda}{2} \right)^2 \right\} \quad (3.7)$$

と変形できるため、その現象が起こる最も振動子から離れた位置は、超音波の波長 λ が振動子の半径 a よりも遙かに小さいことを考慮すると

$$z_0 \cong \frac{a^2}{\lambda} \quad (3.8)$$

となる。実際には媒体中において散乱や熱変換などにより減衰を起こすため、振動子に出来る限り近い方がより効率よくエネルギーを伝えることが可能である。この事実を考えると、媒体が水であれば、数 **MHz** の振動子を用いたとき、液界面位置を振動子からの距離が $z_0/2$ 以下の領域とすれば十分に振幅変動の大きな領域に存在する可能性が高くなり、噴霧量を出来る限り多くすることが可能である。

3.2.2 超音波噴霧による霧化量の増加

ところで、平板型圧電素子を用いた振動子による媒体の噴霧は、①温度、②界面位置、③媒体種、④噴霧体運搬法、⑤電力量などに大きく影響され、噴霧量を一定に保つことが非常に困難である。⑤は最近の定格電源等により高精度に制御することが出来るが、①～④に関しては色々と研究を重ねる必要性があり、安定化して供給させるためには非常に多くの研究課題が残っている。そこで、とりあえずそれらの課題を考える前に、ミストを大量に発生させ、そこから必要な量を取り出せば良いという構造を持った噴霧器を新たに提案した。その概念図が、図 3.10 である。

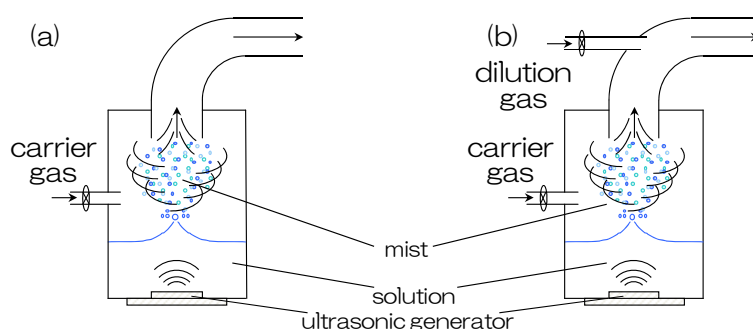


図 3.10 (a)従来までの噴霧器 (b)安定供給噴霧器

つまり、噴霧したミストを溜めた槽から必要量だけキャリアガスで運び出すことによって、瞬間的に多少の噴霧量の変化が生じて問題なく安定的に原料を供給できるという構造である。ところで、本研究で用いた超音波振動子(本多電子製 HM-2412)は公称 250 ml/h 程度の噴霧量しかない。また、媒体種によってその噴霧量が劇的に増減を起こし、噴霧しにくい原料を扱うようなときは供給する原料の量の不足が大きな問題となってくる。特に本研究で ZnO 薄膜の原料として利用した酢酸亜鉛(ZnAc_2)の水溶液は、0.1 mol/L 程度の濃度でもこの振動子ではほとんど噴霧しなくなる。噴霧量の確保は振動子の個数や加電力量を増やすことで解決を見るが、振動子の最大加電力量の制約や個別差、設置スペースなどを考慮すると、そういった手法での解決はそれほど好ましくない。以上のことなどを考慮し色々な方法によってその噴霧量を増大させようと試みたが、芳しい結果にはいたらなかった。ところがこのような検討の最中、振動子表面へ何らかのものを置くことによってその噴霧量を増大させることが出来ることを見いだした。そこで、図 3.11 に示すような(比較的簡単に手に入り易い)各種アタッチメント(ATT)を振動子表面において噴霧量の変化を調べた。図 3.12 にそれぞれの ATT を用いたときの水の噴霧の様子を示す。

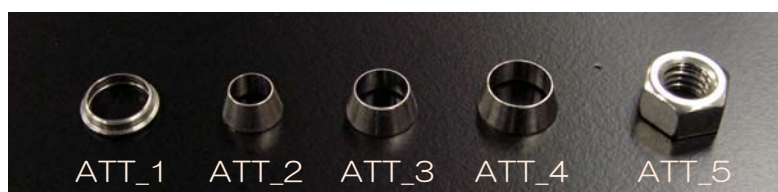


図 3.11 平板振動子の噴霧量比較実験に用いた、各種アタッチメント

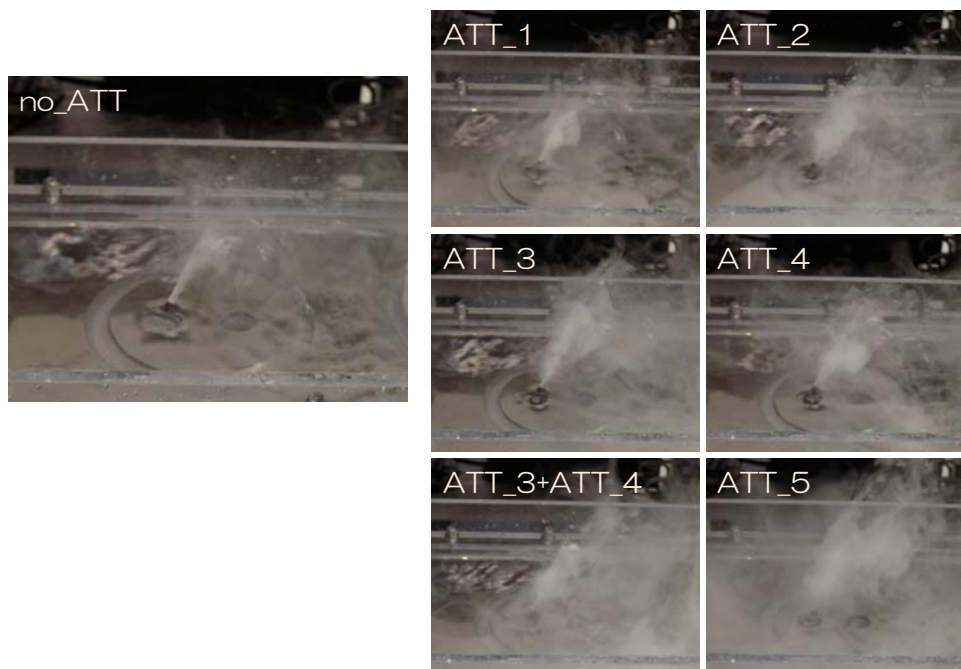


図 3.12 各種アタッチメント(ATT)と噴霧の様子

ATT をつけたときとそうでないときで大きく噴霧量がかわっている様子が分かる。また、振動子の上に置く ATT の種類によっても噴霧量が明らかに違う様子が分かる。特に多く噴霧しているのは ATT_5 もしくは ATT_3 と ATT_4 を組み合わせた場合である。ATT_5 を用いた場合は他の ATT と比べ少し特徴的で、液柱が高く起ち上がり、液面の深さを深くするとほとんど噴霧しなくなるという現象も起こる。ここで、ATT を用いることで噴霧量がどの程度変化するかを調べた。表 3.1 にこのときの実験条件を、図 3.13 に噴霧実験に用いた装置の図を示す。噴霧量の測定には、キャリアガスによって運び出された噴霧原料の量を測定した。結果を図 3.14 に示す。

表 3.1 振動子表面へ ATT を設置した時の噴霧量測定実験条件

振動子回路電圧	: 24 V
噴霧時間	: 3.0 分
キャリアガス	: N ₂
キャリアガス流量	: 10.0 L/min
測定回数	: 2 回
噴霧媒体	: 水
媒体量	: 約25 ml

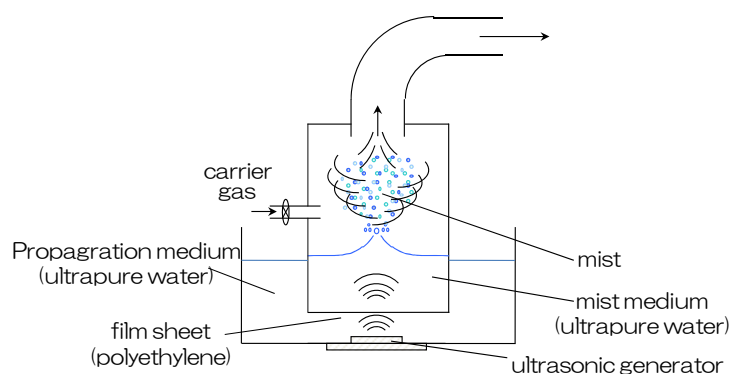


図 3.13 噴霧量測定実験に用いた噴霧装置図
振動子中に含まれる Pb などの不純物の混入を防ぐため、
噴霧媒体が振動子に直接触れないような構造を用いた。

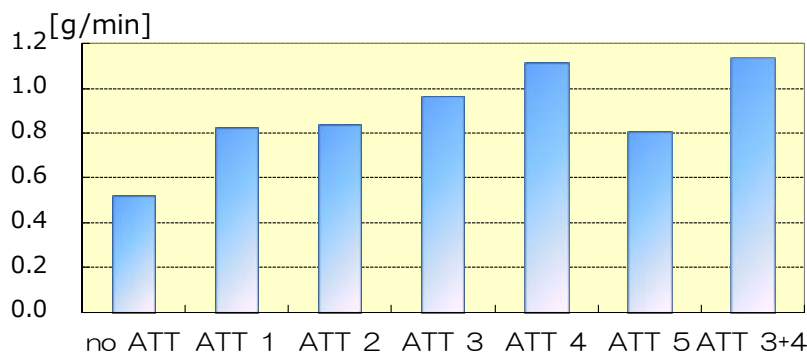


図 3.14 各種アタッチメント(ATT)と噴霧量の変化

この結果より、振動子表面へ図 3.12 で示すような ATT を用いることで、噴霧量が増加していることが分かり、また、ATT_3 と ATT_4 を組み合わせた時、最も噴霧量が多く、ATT を設置していない場合と比べ、2 倍以上も噴霧していることが分かった。一方で、ATT_5 を用いた場合における噴霧量は図 3.12 の様子から期待できるものよりも少ないのは、液面高さが高すぎたからだと想定され、液面高さをもう少し低くしたときの噴霧量に関しても調べてみる必要がある。

ところで、このように振動子表面に ATT を置くだけで噴霧量が増える理由は、①ATT の形状によって発散していた音波が集約した、②振動子表面に対する負荷が安定化した、③ ATT が振動子と共鳴を起こした、などと考えられるが、まだよく分かっておらず、今後の研究が必要である。

そのほかにも、噴霧量を増やすために圧電素子回路に対する問題を考え、噴霧媒体と振動子の界面によるインピーダンス変化などを考え、それをフィードバックする回路などを考案中である。

3.2.3 ミスト法に用いる噴霧装置の作製

本節での検討をふまえて、図 3.15 に表されるような装置を設計した。振動子には、商品として販売されており比較的簡単に手に入れやすい本多電子製 2.4 MHz の振動子：HM-2412 を用いた。

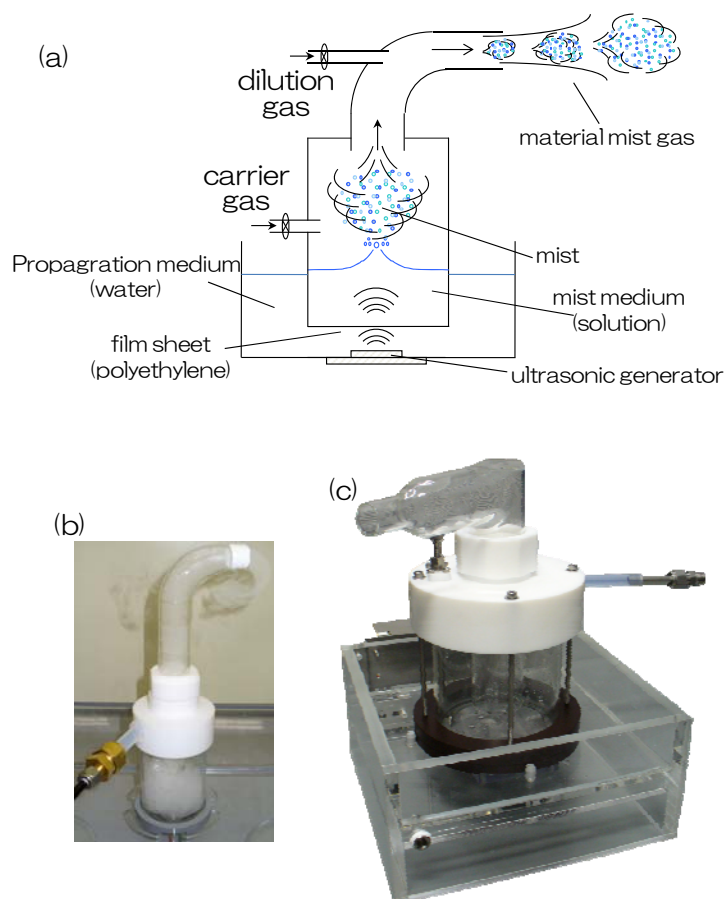


図 3.15 本実験に用いた噴霧装置
(a) 概念図 (b) 噴霧装置(簡易タイプ) (c) 噴霧装置(振動子 2 つ)

またどうしても噴霧量を多くしたい時は、振動子上に ATT を置くことなどで対応した。

3.3節 ファインチャネルの効果

本研究では主にファインチャネル(FC)型のミスト CVD 法を利用して ZnO 薄膜の成長を行った。本節ではファインチャネルの効果に関して説明を行うこととする。ファインチャネルは簡単な発想であるにもかかわらず成膜効率に関して興味ある効果をもたらす。ここでは主

に、原料ガスに対する熱伝導効率及び、流体中浮遊粒子の押しつけ効果に関して説明する。

3.3.1 ファインチャネル内の温度分布

気体の熱伝導は固体や液体のそれに比べ非常に悪い。液体の 1/10、固体の 1/100~1/10000 程度である。そのため一般の化学気相成長法(CVD)では原料は、加熱体の表面に到達したもののだけがその反応温度まで上昇し、それ以外を浮遊している原料は温度がほとんど上がることはない。つまり、基板に到達した原料のみが熱分解を起こし、それ以外の原料は未反応のまま排出される。

ところがこのファインチャネルでは気体といえども効率的に加熱される。これは非常に細い空間であるために流体と基板との間での熱交換が効率的に進むからである。実際にシミュレーターを用いて計算を行った結果を図 3.16 に示す。ここでは幅 150 mm の平行平板間を通る空気(3 m/s)の温度変化についてシミュレートした。平行平板は本研究で用いている流路高 1 mm の場合と、その効果を比較するために 10 mm の場合についても計算を行った。基板の設置位置は流路の下部全域で、その温度は 700 K である。

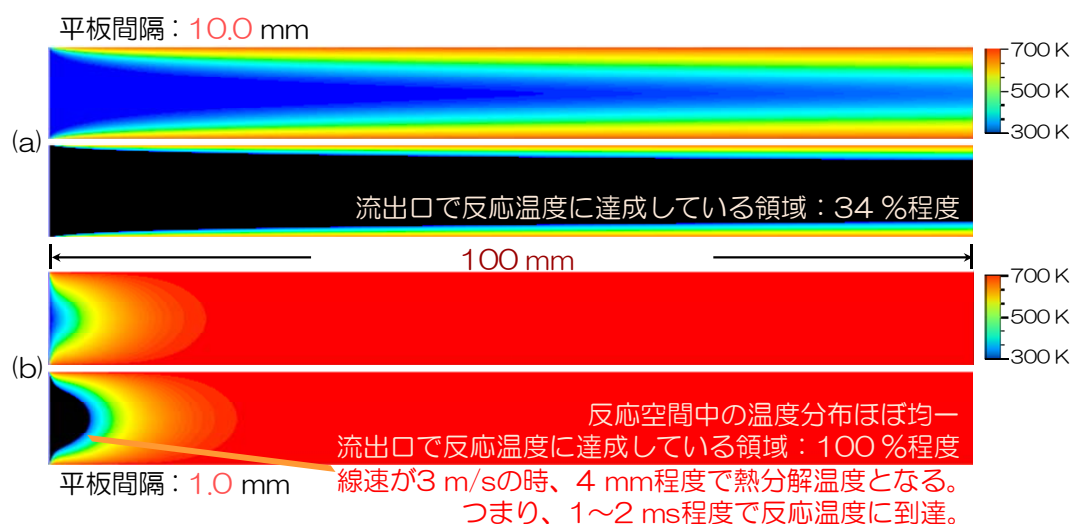


図 3.16 (a)流路高 10 mm の場合 (b)流路高 1 mm の場合の
上側: ファインチャネル内温度分布
下側: 反応達成領域(色部分; 反応領域、黒部分; 未反応領域)

この図から明らかなように、流路高が 10 mm の時では原料が反応温度に達している領域が少なく、原料の大部分が未反応の状態であることが分かる。10 mm の空間に対して流入されてきた流体中に原料が均質に分散していると仮定すると、反応が可能な領域は出口部分でたった 34 %しかないことが分かる。尤もここでは本研究で用いる酢酸亜鉛の熱分解温度(275 °C)以上で反応を起こすものと仮定し、単純に流出口での流体の温度分布からこの値を導き出している。一方で流路高が 1 mm の場合は、その平行平板に導入されたとほぼ同時に反応温度に達成されていることが分かる。この条件下では、流入口からわずか 4 mm で熱分解温度を全ての領域に渡って達成しており、反応が可能な領域は 100 %である。つまり、この事実

からファインチャネルはいくら熱伝導率の悪い気体といえども、非常に効率よく昇温させることが出来る。

さて、この場合反応可能温度まで温度が上昇する時間は数 ms である。これは原料が化学反応を起こして変化するのに十分な時間であるといえる。つまり導入された原料はファインチャネルに導入されたと同時に 100 % 反応を起こし、流入口から遠いところでは全ての原料が消費されている状態となってしまう。これは基板内に著しい膜厚分布を生じることにもつながる。ところが実際の実験ではそのような現象はほとんど見られない。これはおそらく原料がガスではなくミストであるために起こるという可能性が考えられる。平行平板へ流入する原料がミスト状であるため時間をかけて蒸発を起こし、反応物質は徐々に拡散を起こす。実際、その蒸発時間は数～数百 ms であり、100 mm 程度の領域では十分に原料が残っていると考えることが出来る^{3.10)}。(図 3.17 & Apx.2)

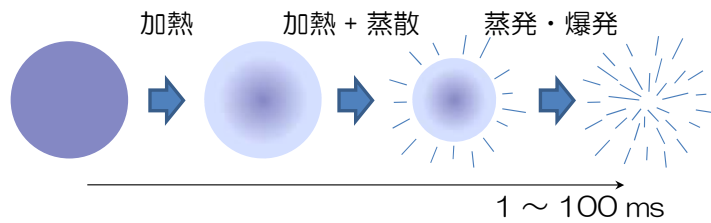


図 3.17 液滴の蒸発の様子とその速度

3.3.2 ファインチャネル内の粒子の挙動

通常空間で浮遊しているミストはほぼ周りの流体とともに移動している。ところが、ファインチャネル中では流体は大きな速度勾配を生じるため揚力を受ける。これについて物理的概念からここでは簡単に説明を行う。

そもそも流体中にミストが浮遊している液と気の混相流では、それぞれ相同士が複雑な相互作用を引き起こす。そこで q 相における運動方程式を考えてみる^{3.11)}。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (V_q \rho_q \vec{v}_q) &= -\nabla (V_q \rho_q \vec{v}_q \vec{v}_q) - V_q \nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau}_q + V_q \rho_q \vec{g} \\ &+ \sum_{p=1}^n (\vec{R}_{pq} + \dot{m}_{pq} \vec{v}_{pq}) + V_q \rho_q (\vec{F}_q + \vec{F}_{lift,q} + \vec{F}_{vm,q}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\vec{\tau}_q = V_q \mu_q (\vec{v}_q + \vec{v}_p) + V_q \left(\lambda_q - \frac{2}{3} \mu_q \right) \nabla \cdot \vec{v}_q \vec{I} \quad (3.10)$$

$$\vec{F}_{lift,q} = 0.5 V_q \rho_q (\vec{v}_q - \vec{v}_p) \times (\nabla \times \vec{v}_q) \quad (3.11)$$

$$\vec{F}_{vm,q} = 0.5 V_q \rho_q \left(\frac{d_q v_q}{dt} - \frac{d_p v_p}{dt} \right) \quad (3.12)$$

右辺はそれぞれ 1 項目から対流による運動量輸送、圧力、応力歪みテンソル、重力、相関相互作用、物質移動、外力、揚力、仮想質力効果であり、これらがそれぞれの相へ作用している^{3.12)}。ミストを含む流体がファインチャンネル中へ入ってくると急激な速度勾配が生じるため、特に式(3.11)に表される揚力の項に大きく作用される。このときの粒子の移動速度 v_d はサフマン^{3.13,14)}により、

$$v_d = \frac{81.2}{12\pi} \frac{d}{\nu^{0.5}} (u - u_d) \sqrt{\frac{du}{dy}} \quad (3.13)$$

と確かめられた。つまり、粒子と流体の速度が等しい($u = u_d$)時は、揚力による粒子の移動は無視できるが、粒子速度が流体速度よりも大きい($u < u_d$)時は、粒子は壁方向へ移動し、反対に小さい($u > u_d$)場合には粒子は主流方向へ移動する。1 mm 程度の平行平板間を流れる流体中では、十分に境界層が発展していることを考えると、平板内では圧力勾配により入口側よりも出口に向かうに従って大きな速度勾配が生じる(図 3.18)。つまり粒子はガスよりも遅れるため、粒子は流速よりも速い状態が常に生じるため、進行方向に対して逆向きに力を受け、壁面へ揚力が発生、壁面方向へ付着しやすくなるのである。

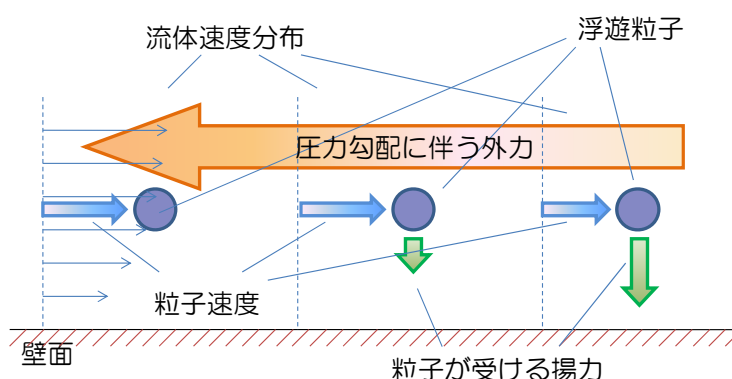


図 3.18 平板間で粒子が受ける揚力

以上のことを考慮すると、ミスト CVD 法においてファインチャンネルは、反応のための雰囲気(温度)の状態、反応原料の保持力、原料ミストの壁面方向への揚力の発生などのあらゆる点にとって効果的な方法であることが分かった。

3.4節 多結晶 ZnO 薄膜の成長

さて、上記のファインチャネルの効果を考慮し、この方式を用いてミスト CVD 法によってガラス基板上への ZnO 薄膜の成長を試みた。以下にそのときの実験条件を示す。

このとき成長した基板の透過率を図 3.19 に、蛍光スペクトルを図 3.20 に示す。

透過率測定には分光光度計（日立 U-4100）を用い、赤外・可視光にハロゲンランプ、紫外光に重水素ランプを使用した。光源切換波長は 325 nm で行った。またリファレンスにはソーダライムガラスを用いた。この試料の膜厚は約 300 nm と、薄膜の多くの分野を考えると最も適当なものであるが、可視領域で 95 %以上の光透過率を示した。また、ZnO の膜厚に応じた干渉も観測され、光学的なレベルで平坦な薄膜が得られたことを示す。

また、蛍光スペクトル測定には、分光蛍光光度計（日立 F-2500）を用い、光源にはキセノンランプを使用、励起波長を 280 nm とした。ZnO 薄膜に欠陥や酸素空孔に基づくとされる緑色領域の深い準位からの発光が顕著に観察されることが報告されている^{3,15,16)}が、図 3.20 から分かるように、ZnO のバンド端に相当する 3.3 eV (=375 nm) 近辺に単一のピークのみが観測され、深い準位からの発光はほとんど観測されなかった。

これらの結果は本実験で得られる全ての ZnO 薄膜に共通する結果である。つまり、ファインチャネルを用いたミスト CVD 法で成長した ZnO 薄膜は成膜条件に関わらず光学的に優れた特性を示し、また、欠陥や酸素空孔の少ない薄膜となることがわかる。

一方表 3.2 に示すように、温度及びキャリアガス流量などを色々と変化させることによって、その成長温度と原料供給速度の条件を変え、ZnO 薄膜をガラス基板上へ成長させた。これらの ZnO 薄膜を X 線回折装置及び電子顕微鏡(FE-SEM)にかけ、その結晶構造及び表面形態を調べた。その結果、ファインチャネルを用いたミスト CVD 法で成長した ZnO 薄膜は図 3.21 に示すように成長温度と成長速度によって 4 種類に大きく分類できることが判明した。ここでいう成長速度は膜厚から測定した値であり、実際には成長温度と原料供給量によってその値は大きく変化する。また、それぞれの膜の X 線回折測定結果及び表面形状観測像を図 3.22、図 3.23 に示す。

XRD 測定結果によれば、(i) あらゆる面方位に結晶が成長しているもの(form 1)、(ii) 特に(10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 2)の 3 つの面方位に成長しているもの(form 2)、(iii)(10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 2)の 2 つの面方位に成長しているもの(form 3)、そして、(iv) (0001)面方位を選択的に成長しているもの(form 4)、と成長温度と成長速度によってその結晶構造が大きく異なることが分かる。表面像より、form 1 及び form 2 は成膜速度が速いため、局所的に大きな結晶グレインが形成されており、逆に form 3 及び form 4 は成長速度が遅いため、小さなグレインが形成されている様子が分かる。つまりこれらの実験結果により、結晶配向性の整った ZnO 薄膜成長のためにはより高温かつゆっくりと成長する必要があることが分かる。事実 form 4 はほぼ c 軸配向性を示し、そのため、表面平坦性に関しても小さい値を示し、二乗平均粗さ(RMS)は約 5 nm 程度であった。

表 3.2 ZnO 薄膜成長実験条件

Zinc source	: ZnAc ₂ 98.0 % *1
Solvent	: H ₂ O *2
Solution concentration	: 0.010 - 0.100 M
Carrier gas flow late	: 3.0 L/min
Growth time	: 30 min
Fine channel height	: 1.0 mm
Substrate	: soda lime glass
Substrate size	: 60 × 60 mm ²
Substrate temperature	: 275 - 450 °C
Growth thickness	: 50 - 5000 nm
Growth rate	: 1 - 200 nm/min

*1 Zinc acetic acid dehydrate (ZnAc₂) from Aldrich

*2 Ultra-purity deionized water ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$)

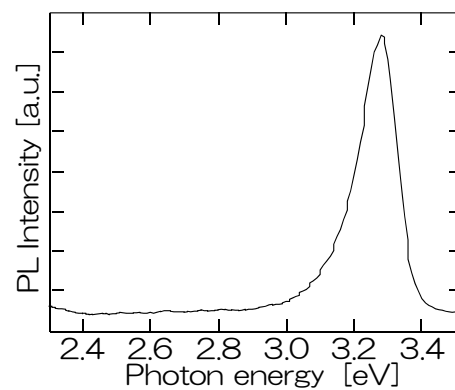
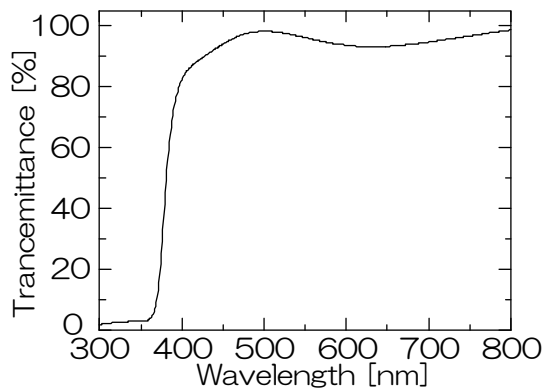


図 3.19 透過率測定結果 (リファレンス：基板) 図 3.20 蛍光スペクトル解析結果

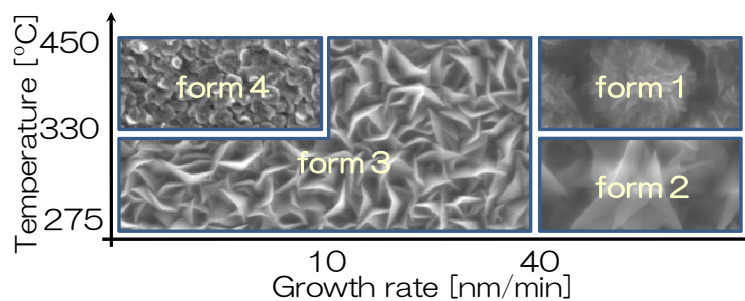


図 3.21 成長温度と成長速度による結晶形態マッピング

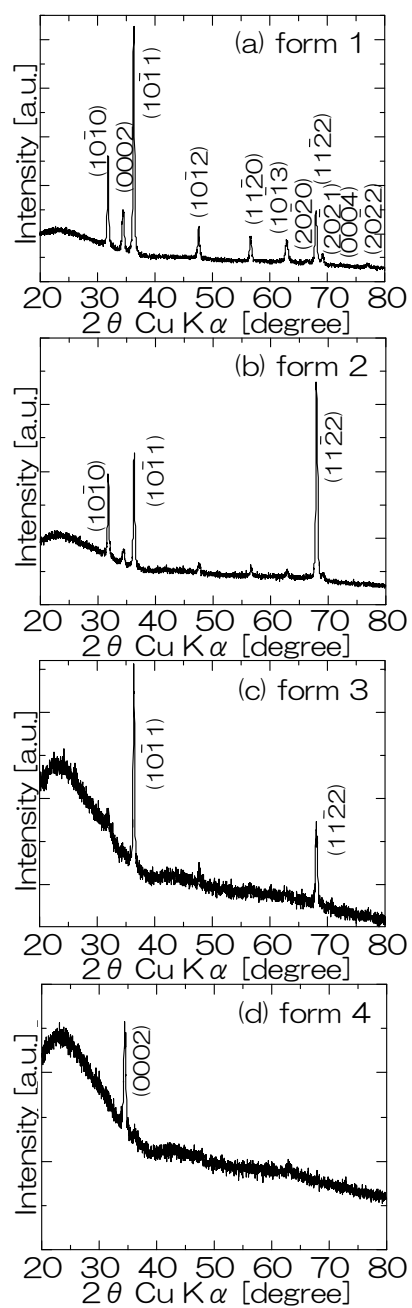


図 3.22 XRD 測定結果

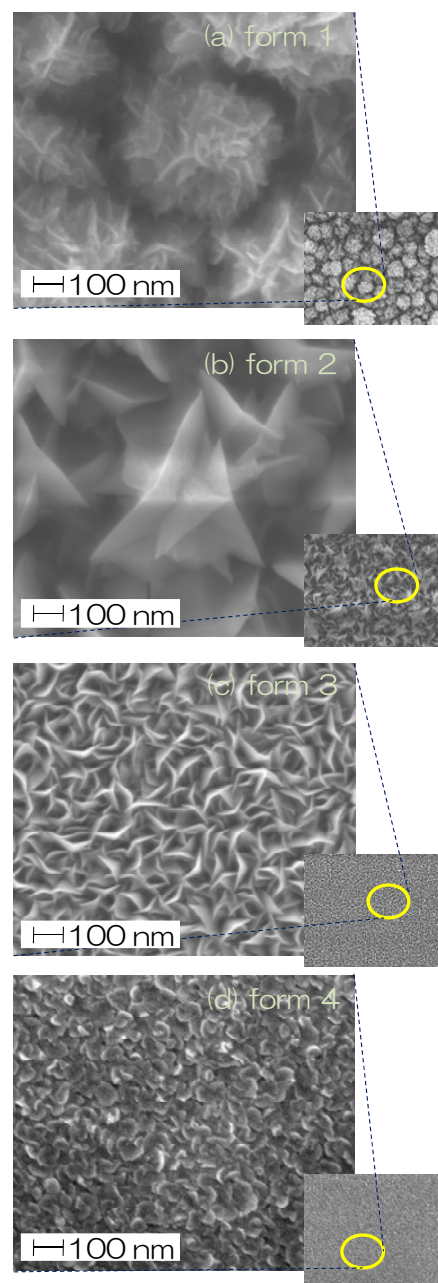


図 3.23 表面観察像

ところで、このように、肉眼では透明で表面での乱反射も顕著には見られないが、SEM レベルの観測では、結晶グレインに起因すると思われる凹凸が明確に見られた。これは、今後成膜条件の最適化によって、より改善の方向に向かうことが期待される。そこで、平坦な薄膜の成長や表面モフォロジーの制御につなげるため、結晶グレインのサイズについて調べることにした。ここで言う結晶グレインのサイズとは、図 3.23 で見られる島状のもの一つのサイズである。図 3.24 に本実験で原料として利用した酢酸亜鉛の濃度と結晶グレインサイズの関係を示す。これによれば、結晶グレインのサイズは溶液の濃度に依存していることがわかる。結晶グレインサイズをもっと小さくしていけば限りなく平坦な ZnO 薄膜を成長できるのではないと思われるので、成長に用いる原料の濃度を低くすれば、平坦な ZnO 薄膜が成長できる。しかし、超音波によって噴霧されるミストの粒径はその超音波の周波数によって決まるので、単純に酢酸亜鉛の濃度を小さくすると、成膜速度が大きく落ちてしまう。そこで、ミストの径をさらに小さくすることが出来るのであれば、同じ濃度でも結晶グレインのサイズを小さくすることが可能であるが、その技術はまだ発展途上であり、現在のミストサイズよりもさらに細かいナノサイズの原料ミストを形成する技術の開発が、今後のミスト CVD 技術の実用化にとって重要な課題の一つであるといえよう。

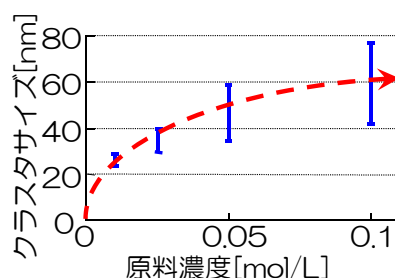


図 3.24 原料濃度(ZnAc₂)と結晶グレインサイズの関係

最後に、ここで成長した多結晶 ZnO 薄膜は、ドーピングを行っていない、いわゆる無添加の薄膜である。この状態で、抵抗率、キャリア密度、移動度はそれぞれ $1 \Omega\text{cm}$ 、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の値を示した。この値は透明導電膜としての応用を考えた時にはまだまだ高抵抗であるが、これからの成長条件の最適化やドーピングなどを行うことによって抵抗率を下げることが出来る可能性を示す結果である。

以上をふまえると、ファインチャネルを利用したミスト CVD 法によって ZnO 薄膜が成長できることが分かった。今後、様々な条件で ZnO 薄膜を成長することは、様々な特徴や用途を備えた電子デバイスの材料としての応用を試みるに当たって必要不可欠な課題であるだけでなく、この技術を多様な材料の成膜へと展開させる上で重要な課題であるといえる。

3.5節 大面積基板上への ZnO 薄膜の成長

さて、ファインチャネルを利用したミスト CVD 法を、あらゆる半導体分野へ適用することを考えると、大面積な基板への薄膜成長は必要不可欠な技術の一つである。そこで、本研究では、100 mm 角基板に対して均質な膜を成長できる装置(FCM-100)を作製し実験を行った。この装置は、流入口 2 つ(対向)、同内径 ϕ 8.0 mm、成膜導入部幅 100.0 mm、同高さ 1.0 mm、ミスト滞留部大きさ L 20 × W 100 × H 21 mm³、誘導部大きさ L 20 × W 100 × H 21 ~ 1 mm³である。実験条件は、表 3.3 に示す。

表 3.3 大面積基板への ZnO 薄膜成長実験条件

Zinc source	: ZnAc ₂ 98.0 % * ¹
Solvent	: H ₂ O * ²
Solution concentration	: 0.10 M
超音波周波数	: 2.4 MHz
振動子荷電力	: 24.0 V × 0.6 A
Fine channel height	: 1.0 mm
Inlet line	: 2
Carrier gas	: N ₂
Carrier gas flow rate	: 20 L/min
Growth time	: 30 min
Substrate	: soda lime glass
Substrate size	: 100 × 100 mm ²
Substrate temperature	: 700 K

*1 Zinc acetic acid dehydrate (ZnAc₂) from Aldrich

*2 Ultra-purity deionized water (ρ = 18.2 M Ω cm)

図 3.25 (b)に成長した基板の図を示す。また、図 3.25 (c)にはその成長基板の膜厚変化を示す。基板には全面にわたり ZnO 薄膜が成長しており、その透過率は 90 %以上であった。KLA-Tencor 製 : Profiler (P-15) を用いてこの基板の膜厚測定を行った。膜厚測定の実験により 100 mm 角中図 3.25 (a) の点線で示される区間 : 40 mm 角、38 点のみの出力結果になったが、その平均膜厚 : 144.2 nm, 標準偏差 : 1.30 nm であり、偏差率は ± 0.45 %と大面積に渡って極めて均質な膜の成長に成功したことが分かる。

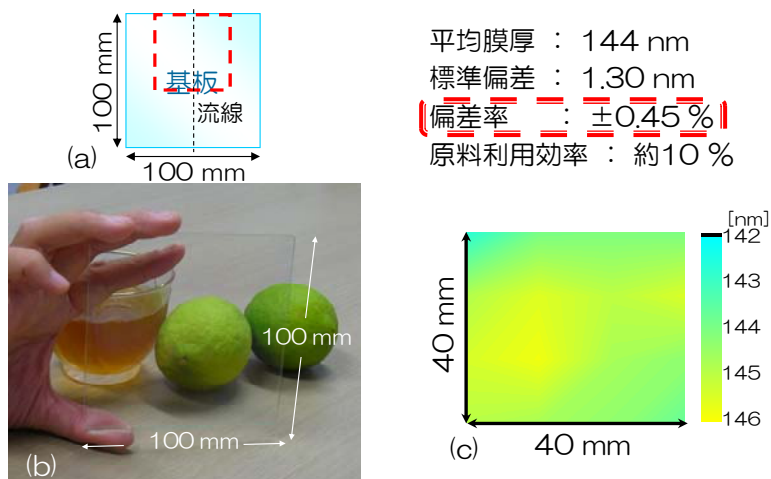


図 3.25 100 mm 角基板に成長した ZnO 薄膜
 (a) 基板サイズと膜厚測定領域(点線内)
 (b) ZnO 薄膜成長基板の写真 (c) 膜厚分布(40 mm 角)

3.6節 まとめ

本章では、ミスト CVD 法を用いて ZnO 薄膜の成長を試みるにあたり、より効率的により均質に成長するように工夫した改良や開発、理論解析、実験に取り組んだ。以下にその概要を記す。

- ① 原料の制御性を考慮し、原料供給システムに超音波を利用した噴霧システムを採用、
- ② 大気圧下で効率よく均質な膜を成長させるために、整流機構について考え、ファインチャンネル方式及び、リニアソース方式を考案した。

また、それぞれの現象をより詳しく解析し、それぞれ

- ③ 噴霧に関して、超音波の指向性について解析し、
- ④ ファインチャンネルの効果をチャンネル内の温度分布や運動方程式の観点から検証した。
- ⑤ さらに原料供給量の確保や制御に関して、振動子や噴霧器の構造を工夫した。

最後に、上記をふまえてファインチャンネル方式のミスト CVD 法を用いて、

- ⑥ 実際にガラス基板上に、ZnO の多結晶薄膜を成長、透過率 95 %以上、抵抗率 $1 \Omega\text{cm}$ 程度の透明導電膜の成長に成功した。
- ⑦ また、この手法のこれからの様々な分野での応用を考慮し、大面積化を行ったところ、100 mm 角基板に対して偏差率 $\pm 0.45\%$ と極めて均質な膜の成長に成功した。

参考文献

- 3.1) 川原村 敏幸, 西中 浩之, 藤田 静雄, 「ミスト CVD 法の薄膜作製におけるファインチャンネルおよび衝突混合の効果」, 材料学会誌.
- 3.2) 川原村 敏幸, 「マイクロチャンネルミスト熱分解 CVD 法による酸化亜鉛透明導電膜の作製」, 京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 修士論文, (2005).
- 3.3) 西中 浩之, 「超音波噴霧熱分解法を用いた ZnO 透明導電膜の生成」, 京都大学工学部 工業化学科 化学工学専攻 学士論文, (2004).
- 3.4) 西中 浩之, 「リニアソース方式超音波噴霧 CVD 法の開発と ZnO 薄膜の作製」, 京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 修士論文, (2006).
- 3.5) 瀬戸 一弘, 岩井 宏文, 「現像ノズル」, 特開平 11-306603.
- 3.6) 川名 永四郎, 兵頭 清志, 「カーテンコーターノズル」, 特開 2004-33867.
- 3.7) 林 大輔, 「流体の整流機構」, 特開 2000-334333.
- 3.8) 横井 生憲, 阿部 俊和, 白井 泰雪, 大見 忠弘, 「気液混合洗浄装置及び気液混合洗浄方法」, 特開 2002-153826.
- 3.9) 川原村 敏幸, 西中 浩之, 藤田 静雄, 谷垣 昌敬, 「原料ガス噴出用ノズル及び化学的気相成膜装置」, 特願 2006-083679.
- 3.10) B. ABRAMZON and W.A. SIRIGNANO, "Droplet vaporization model for spray combustion calculations", int. J. Heat Mass Transfer., Vol.32 (1989) pp.1605-1618.
- 3.11) 岡田 泰彰, 尹 治文, 「混相流セミナー -FLUENT のモデルの説明とその使用方法-」, Fluent, Inc. セミナー, (2006).
- 3.12) 石井 幸治, 「粒子画像流速測定法 (PIV) のための流れの可視化」, <http://www.riam.kyushu-u.ac.jp/gikan/houkoku3/ryuusigazou.pdf>.
- 3.13) P.G. Saffman, "The lift on a small sphere in a slow shear flow", Journal of fluid mechanics, Vol.22 (1965) pp.385-400.
- 3.14) C.C. Hwang, "Initial stages of the interaction of a shock wave with a dust deposit", International Journal of Multiphase Flow, Vol.12 (1986) pp.655-666.

- 3.15) K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, and S. Niki, "Nitrogen-induced defects in ZnO : N grown on sapphire substrate by gas source MBE", *Journal of Crystal Growth*, Vol.209 (2000) pp.526-531.
- 3.16) B.S. Li, Y.C. Liu, Z.Z. Zhi, D.Z. Shen, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, X.G. Kong, and X.W. Fan, "Effect of the growth temperature on ZnO thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, Vol.414 (2002) pp.170-174.

第4章

単結晶 ZnO 薄膜の成長

本章ではファインチャネル方式のミスト CVD 法を用いて単結晶 ZnO 薄膜を成長するにあたって行った実験に関して記す。また、その実験の課程で見いだした原理・現象に関して報告する。

4.1 節 単結晶 ZnO 薄膜の応用分野

第 1 章でも説明したように、酸化亜鉛 (ZnO) は、これまでも日用品から宇宙産業用とまで様々な用途に使用されており、電子デバイスとしては、表面弾性波素子、焦電素子、圧電素子、ガスセンサー、透明導電膜、バリスター、等の応用に用いられてきた優れた機能を有する材料である。最近では酸化物材料の薄膜成長技術の向上に伴って高品質な単結晶基板^{4.1)}や薄膜の成長が可能になり、ZnO による新しい応用分野が拓けつつある。また、Zn は人体に無害で埋蔵量が多く安価、等の特徴を有することから我々が用いることの多いデバイスなどへの適応に最も適しているといえる。その中でも発光ダイオードの開発は特に盛んである。すでに発光ダイオードは窒化ガリウム(GaN)やセレン化亜鉛(ZnSe)といった材料を利用し優れた成果^{4.2-4)}をだし実用化されており、様々な研究が行われている。特に非極性面方向を利用した研究^{4.5)}は目新しく、これからその実用化が期待される。しかし、これらの励起子結合エネルギー(表 4.1)は、室温(300 K = 26 meV)で非常に不安定であるため、効率に物理的限界が伴う。

表 4.1 主な II 族-VI 族, III 族-V 族化合物のバンドギャップと励起子結合エネルギー^{4.6)}

	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	AlAs	AlSb	GaN	GaP	GaAs	InP
Band gap [eV]	3.4	3.9	2.8	2.4	2.6	1.8	1.6	2.2	1.6	3.5	2.3	1.5	1.4
Exciton binding energy [meV]	60	37	20	10	29	16	10			24	10	4	4

一方で ZnO はその励起子結合エネルギーが他の半導体材料に比べ非常に高く、室温中でも安定的に存在できる。そのため単色性に優れた発光デバイスの実現が可能であると考えられる。さらに、図 4.1 に示すように、Mg や Cd との混晶や電気陰性度の差が大きい O と Se もしくは S との置換によって生じる負のボーイングを利用することによってバンドギャップを 1~8 eV の範囲で簡単にコントロールできる^{4.7)}。つまりこれらのバンドギャップエンジニアリングを駆使すれば ZnO を用いて紫外光から可視光を経て、近赤外までの幅広い波長範囲をカバーすることが出来る発光ダイオードの作製が可能となる。

こういった理由により ZnO による発光デバイスの開発は活発となってきている。

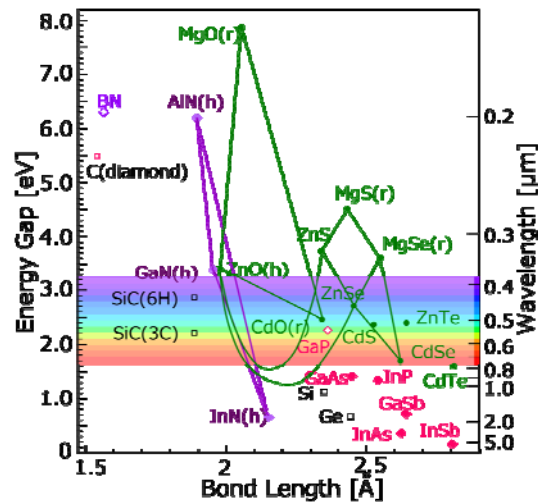


図 4.1 ZnO を中心としたバンドギャップエンジニアリング

しかしながら、電流注入によって発光させる発光ダイオードは、電子とホールとの再結合によって発光するため(図 4.2)、効率を追求するのであれば pn 接合を必要とするが、2000 年頃まで p 型 ZnO の開発は非常に困難を極めた。これは、高品質な薄膜材料の成長や、ZnO 中の酸素空孔^{4.8-12)}によって生じると考えられている残留電子濃度の低減が難しいためである。そこで、これらの残留欠陥の低減と膜質の向上を目指し、あらゆる方向性からの実験・開発が行われ、2005 年になってはじめて東北大のグループより p 型 ZnO 薄膜の成長に成功した^{4.13)}。この発明を境に、様々なグループより ZnO 発光素子の成長が報告されてきている^{4.14,15)}。ところが、これまでも ZnO 発光素子の商用化へ向け色々と努力されてきているが、まだまだ実現には問題点が残っていると考えられる。その原因として、①高品質な単結晶基板の大量生産化の目処が立っていない、②高品質な単結晶 ZnO 薄膜の成長が非常に困難である、③p 型 ZnO 薄膜は経時的な変化を催し n 型へ変化していく^{4.16)}等様々な障壁がある。

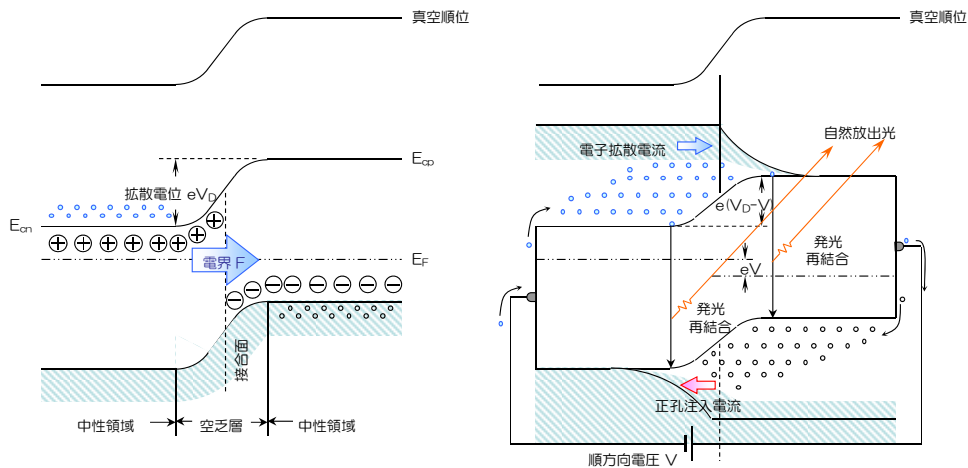


図 4.2 (a)pn 接合バンド図 (b)順方向バイアス時の pn 接合と自然放出発光

以上の背景により、単結晶 ZnO 基板や薄膜はこれから極めて需要が高く、その作製技術の開発は最も重要視される場所である。

本研究でミスト CVD 法を用いてデバイスへの応用を考慮に入れ ZnO 薄膜を成長するに当たり我々が取り組むべき問題点はその高品質化であると考えられる。そのためには、①結晶配向性の向上及び②酸素欠陥の低減、③格子欠陥や転位の低減などが上げられ、これらの問題点を解決していくことが近道であると考えられる。

さて、この中で酸素欠陥の低減に関して言えば、ミスト CVD 法は最も適している手法であるといえる。つまり、原料は水やアルコールなど溶媒に混合しミスト状になって運ばれてくるが、反応空間中で熱によって加熱され溶媒は蒸発し活性化される。他の手法では主に成長する空間は真空中であるためどうしても気体成分である酸素などは抜けやすくなるが、ミスト CVD 法では逆に原料周りに活性化した酸素源が数多存在することとなり、酸素欠陥の発生を防ぐこととなる。ファインチャネル方式のミスト法では 1 mm 程度の細い空間内に原料ミストガスを供給するため、その働きがさらに顕著になると考えられる。つまり、1 mm 程度の細い空間内を原料ミストガスが通過することによって、たとえそれが熱伝導率の悪いガスであれ、たった数 mm 程度反応空間に入ったところで反応温度まで達してしまい、溶媒は急激に加熱され、爆発的な蒸散が起こり、酸素源の分圧が上がるため、その働きがさらに顕著になると考えられる。これは前章でも説明したとおり、ミスト CVD 法で酸素欠陥から得られる深い準位からの発光が無いことから示されている。

そこで本章では、ファインチャネル方式のミスト法を用いて単結晶 ZnO 薄膜の成長への試みについて述べる。

4.2節 ミスト CVD 法を用いて成長した ZnO 薄膜の特性

まず、本章では高品質な ZnO 薄膜の成長を試みるために、ミスト CVD 法における ZnO 薄膜の成長特性を調べる必要がある。そこで、以下に記載するように成長条件 (case1: 温度条件と、case 2: 原料濃度条件) をそれぞれに変化させた時、成長膜の結晶性がどのように変化するか、X 線配向特性を調べることで比較した。

表 4.1 ZnO 薄膜成長条件

	case 1	case 2
Growth temperature	300-450 °C *1	400 °C
Growth time	30 min	30 min + α
Carrier gas flow rate	6 L/min	6 L/min
Substrate	glass	c-plane sapphire
Source concentration	0.10 mol/L	0.010, 0.050, 0.100 mol/L
Film thickness	300 nm	300 nm

*1 at the intervals of 25 °C

ここで、Zn 原料には Aldrich 社製酢酸亜鉛(ZnAc₂: Zinc acetic acid dehydrate; 純度 98 %)を、溶媒として超純水($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$)を使用した。また、膜厚を一定にするために case2 に限っては成長時間をそれぞれ調整した。

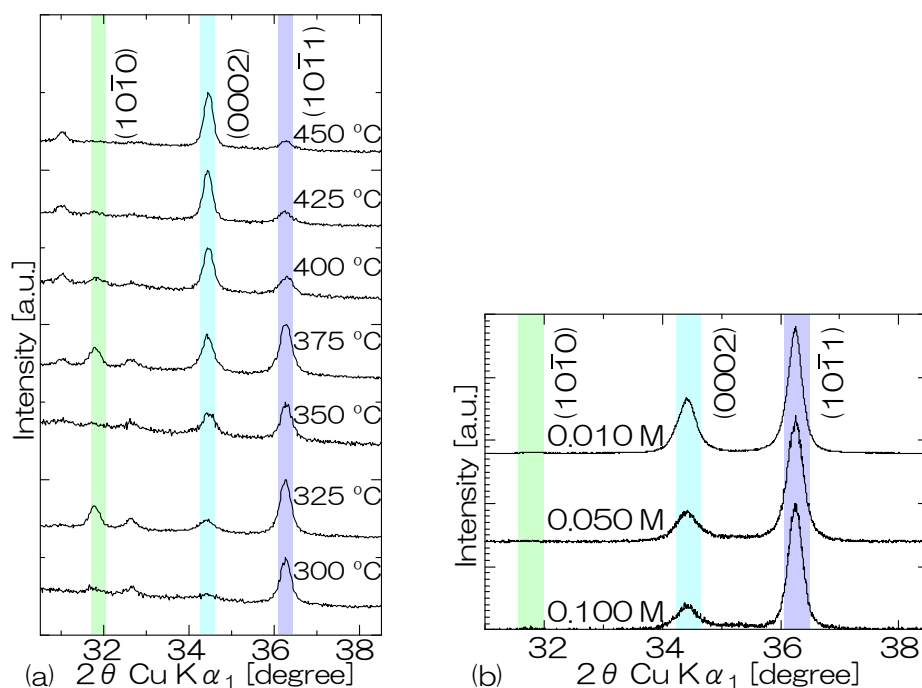


図 4.3 XRD 測定結果 (a)温度依存性 (b)濃度依存性

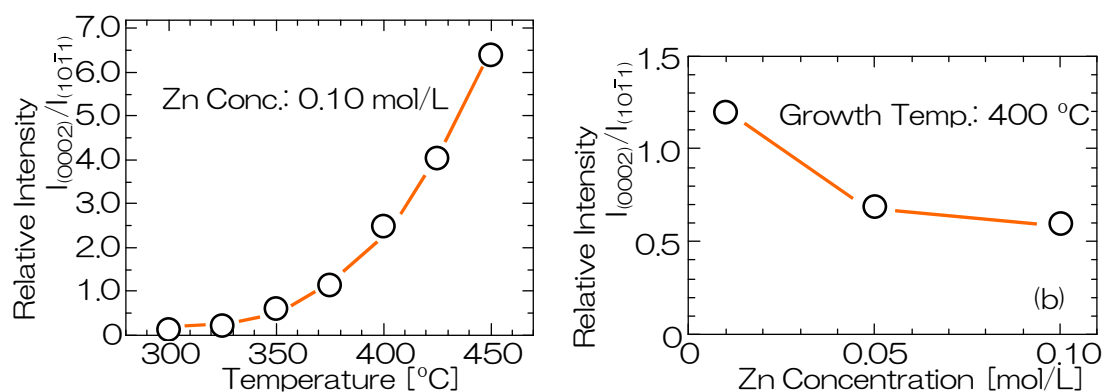


図 4.4 ピーク強度比 $I(0002)/I(10\bar{1}1)$ (a)温度依存性 (b)濃度依存性

case1 及び case2 の XRD 測定結果をそれぞれ図 4.3 (a), (b)に、ZnO(0002)面に対する ZnO($10\bar{1}1$)面のピーク強度比 $I(0002)/I(10\bar{1}1)$ を図 4.4 (a), (b)に示す。

これらの図から明らかなように、温度を高くすればするほど、濃度を低くすればするほど、ZnO(0002)面に対する ZnO($10\bar{1}1$)面のピーク強度比 $I(0002)/I(10\bar{1}1)$ が大きくなっていることが分かる。また、ZnO($10\bar{1}0$)面からのピークは高温になるほど見られなくなる。つまり、高温でかつ成長速度をゆっくりとすると、ZnO 薄膜は ZnO[0002]方向のみへの成長が促進され、結晶性を向上させられることが分かった。

4.3節 高温対応成長装置の開発

前節の実験結果より、高温でかつ成長速度をゆっくりさせるほど c 軸に配向した ZnO 薄膜を成長することが出来ることが判明した。この結果をふまえ、本章の目的である単結晶薄膜を成長するため、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ での成長が可能な高温装置(FCM³-0015T800)を新たに開発した。この装置はミスト CVD 法を高温成長に対応させるために設計したものであり、 15 mm 角基板に対して最大 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ での成長を可能とした装置である。図 4.5 にこの装置の写真を載せる。ここでミスト整流路に関してはリニアソース方式で採用した構造を採用している。

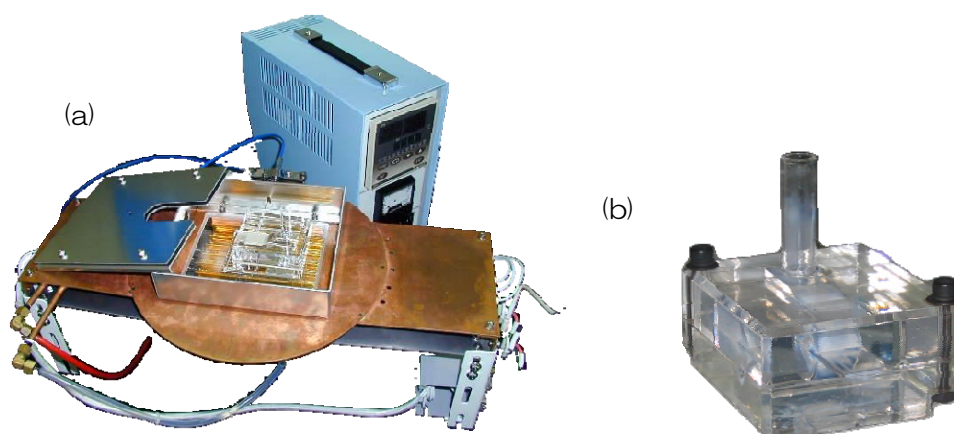


図 4.5 (a) FCM³-0015T800 (b) 基板フォルダ(石英：巻き返しを利用した整流構造)

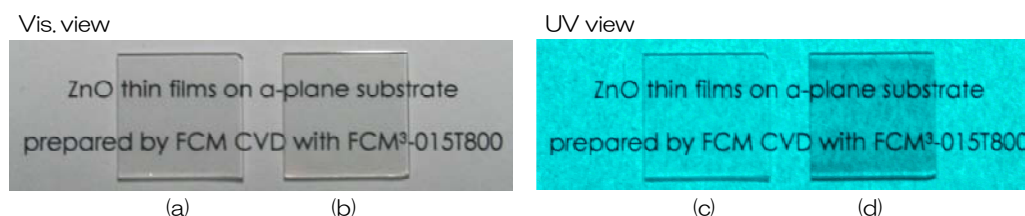


図 4.6 可視光中での(a)a 面 sapphire 基板と(b)sapphire 基板上の ZnO 薄膜
紫外光中での(c)sapphire 基板と(d)a 面 sapphire 基板上の ZnO 薄膜
(c)、(d)に関しては少し見にくいいためコントラストを強めて表示した。
 ZnO 薄膜によって紫外光は吸収され反射光が弱まっていることが分かる。
また、基板上に均質に薄膜が成長していることが分かる。

図 4.6 にこの装置を用いて 15 mm 角 a 面 sapphire 基板上に成長した ZnO 薄膜の写真を載せる。(a), (c)は成長前の基板で、(b), (d)は成長後の試料である。この図より、可視光領域において非常に優れた透過率を有していることがわかる。また、図 4.6 (c), (d)には 365 nm の光を照射した場合の基板の様子を載せる(少し見やすくするためコントラストを強める加工を加えた)。 ZnO 薄膜の成長した基板が黒ずんでいることが分かる。これは ZnO 薄膜が 365 nm の光を吸収しているためである。またこの図をよく見ると、黒ずんでいる部分が均一に付いていることから、 ZnO 薄膜も $H\ 14\text{ mm} \times W\ 15\text{ mm}$ に対して均一に成長しているとい

える(1 mm は基板押さえ部分のため成長しない)。また、図 4.7 にはこの装置で成長した ZnO 薄膜の透過率曲線を示す。ここで示しているのは薄膜だけの透過率である。この図からわかるように、透過率は可視光領域において、95 %以上である。

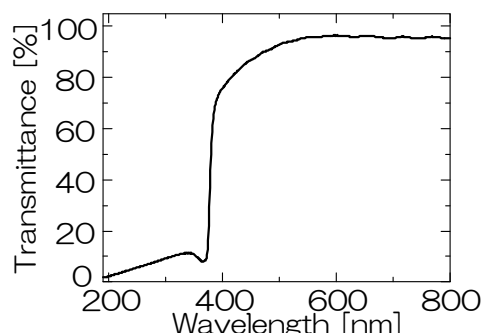


図 4.7 FCM³-0015T800 にて成長した ZnO 薄膜の透過率測定結果
(リファレンス：基板)

4.4節 単結晶 ZnO 薄膜の成長

さて、本節では FCM³-0015T800 を用いて、単結晶 ZnO 薄膜の成長を目指し実験を行った。以下にその結果を 4.4.1 節：結晶構造、4.4.2 節：表面モフォロジー、4.4.3 節：フォトルミネッセンス、4.4.4 節：電気特性と節立てして説明する。

ここでの実験条件は共に同じであり、表 4.2 に示す。

表 4.2 単結晶 ZnO 薄膜成長実験における実験条件

Supply system	: FCM CVD method *1
Zinc source	: ZnAc ₂ (the purity is over 98 %) *2
Solvent	: Ultra-pure water 18.2 MΩcm
Growth temperature	: 300-800 °C at the intervals of 100 °C
Growth time	: 1.0 h
Carrier gas flow rate	: 3 L/min
Substrates	: 15 mm square a-plane sapphire *3
Source concentration	: 0.0050 mol/L
Film thickness	: about 150 - 200 nm

*1 with an ultrasonic transducer at 2.4 MHz

*2 from Aldrich

*3 which were cleaned by acetone, methanol,
and ultra-pure water each for seven minutes.

ここでは、薄膜と基板と不整合を出来る限り減少させるために、a 面サファイア基板を用いた。ZnO と Al₂O₃ は $4 \times \text{ZnO}[11\bar{2}0] \div \text{Al}_2\text{O}_3[0002]$ の関係があり、 $\text{ZnO}[11\bar{2}0] \parallel \text{Al}_2\text{O}_3[0002]$ 、 $\text{ZnO}[10\bar{1}0] \parallel \text{Al}_2\text{O}_3[10\bar{1}0]$ の時、その不整合が消失する。

また、このような単結晶薄膜を評価するときは、X 線回折を用いて表面に平行する面(out of plane 回折測定)と直交する面(in-plane 回折測定)、両方の格子面を評価する必要性が生じる。

このため X 線回折の測定装置に RIGAKU ATX-G を使用した。この時、out of plane 回折測定では Ge(220)によって X 線の平行性を高め、in-plane 回折測定では、Ge(220)結晶と 0.48° のソーラーユニットによって X 線の平行性を高めた。また、表面観察時に使用した電子顕微鏡は JEOL JSM-7400 の field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) である。Photoluminescence (PL)では、励起光光源として、He-Cd laser (325 nm)を利用した。電気特性としての評価は東陽テクニカの ResiTest 8300 を利用し、ホール測定を行った。

4.4.1 結晶構造

さて、FCM³-0015T800 を用いて、 300°C ～ 800°C 、各 100°C ずつ成長温度を変化させて ZnO 薄膜を成長した。XRD 測定結果を図 4.8～10 に記す。 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 程度の低温での成長では ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面、ZnO(0002)面、ZnO(10 $\bar{1}$ 1)面とあらゆる面に対して配向を示しており、多結晶であることが分かる。また、成長温度を上げるに従って (10 $\bar{1}$ 1)面に対する(0002)面のピーク強度比は大きくなる傾向も見られている。しかしながら、 800°C では、ZnO(0002)面のみのピークしか見られず、単結晶成長している可能性が見いだされる。この薄膜での ω スキャン測定を行うと、full-width at half maximum (FWHM)が 224 arcsec と、かなり結晶性の良い膜が成長していることがわかった(図 4.10)。この結果より、ファインチャネル方式のミスト CVD 法を利用して 800°C という高温であれば、単結晶が成長できる可能性を見いだした。そこで、より詳細に評価するために、X 線で面内における配向性を調べることにした。

ZnO(0002)面に垂直な、ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面にディテクターを設置して In-Plane 測定 ϕ スキャンを行った。その結果を図 4.11 (a)に示す。この結果よりこの薄膜は大きく 6 回対称を示しつつも、 30° 毎に小さなピークが現れていることがわかる。In-Plane 測定 $2\theta/\phi$ スキャンの結果を図 4.11 (b)に示す。この図からわかるように、ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面及び ZnO(20 $\bar{2}$ 0)面以外に、ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面からのピークが観測できた。これはつまり、この条件下で成長した ZnO 薄膜は単結晶でないことを示している。図 4.12 には極点測定結果を載せる。この図は対数スケールであるが、一部を拡大した図((b))よりも明らかなように、ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面からのピークは 12 回対称を示しており、ZnO が完全に単結晶成長しているとは言えないことがわかった。しかしながら、さらに拡大した図((c))からは sapphire(12 $\bar{1}$ 0)面からのピークが見られ、基板に対して ZnO 薄膜がエピ成長をしていることが判明した。

この結果をふまえ、より結晶性を向上させるためさらに成長速度を遅くするような条件、つまり濃度を 0.0025 mol/L とし、 800°C で 2 h かけて ZnO 薄膜を成長した。膜厚は先とほぼ同様である。この温度では既に反応が原料供給律速段階であり、原料供給量を一定にすることによって膜厚を一定に出来る。本実験では、原料濃度が先の実験の半分であるため、成長時間を倍とすることで、膜厚を等しくすることが出来る。図 4.13 に先程と同様 ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面にディテクターを設置して測定した In-Plane 回折測定結果を示す。図 4.13 (a)は ϕ スキャン、(b)は $2\theta/\phi$ スキャンの結果である。こちらでは先に見られたように 30° 毎に現れたピークは現れず、ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面からのピークが 6 回対称として現れた。また、In-Plane 測定 $2\theta/\phi$ スキャンの結果からは大変微弱ながらも、ZnO(11 $\bar{2}$ 0)面からのピークが見られたが、非常に小さくなっていることがわかり、薄膜の結晶性が向上しているといえる。

以上より、ミスト CVD 法を用いて大気圧雰囲気下、酢酸亜鉛溶液で ZnO 薄膜を成長させると、 800°C 程度の温度で sapphire 基板上にエピタキシャル成長をすることが確認できた。また、条件を最適化することにより結晶性の向上を確認した。

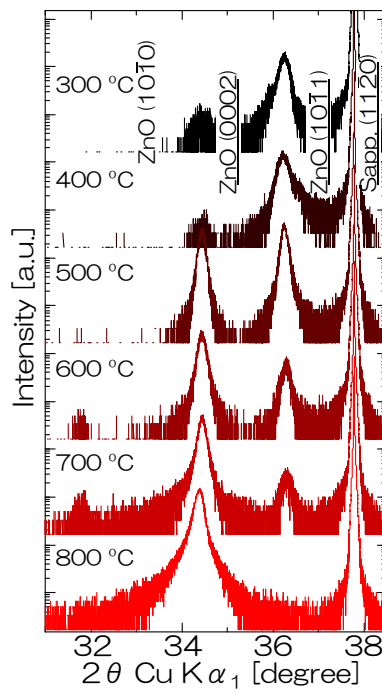


図 4.8 X線回折(XRD)測定結果

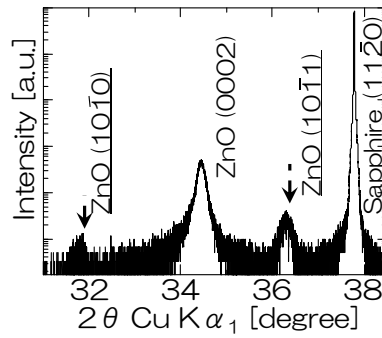


図 4.9 700 °C で成長した ZnO 薄膜の X 線回折測定結果

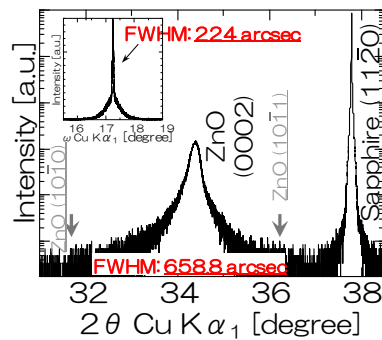


図 4.10 800 °C で成長した ZnO 薄膜の X 線回折測定結果
左上には ω スキャン結果を描画

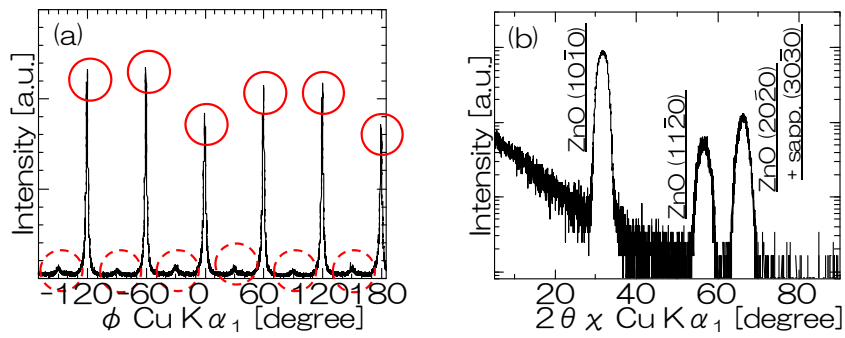


図 4.11 Zn 濃度 0.0050 mol/L の溶液を用いて
800 °C で成長した ZnO 薄膜の X 線 in-plane 回折測定結果
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面にディテクターを設置。
(a) ϕ スキャン結果 (b) 2θ x / ϕ スキャン結果

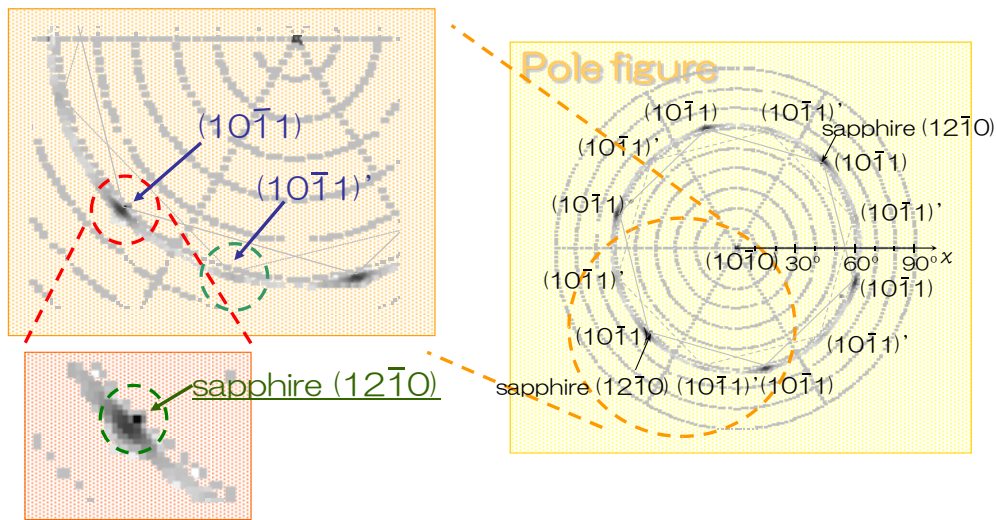


図 4.12 800 °C で成長した ZnO 薄膜の X 線極点測定結果
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面にディテクターを設置。

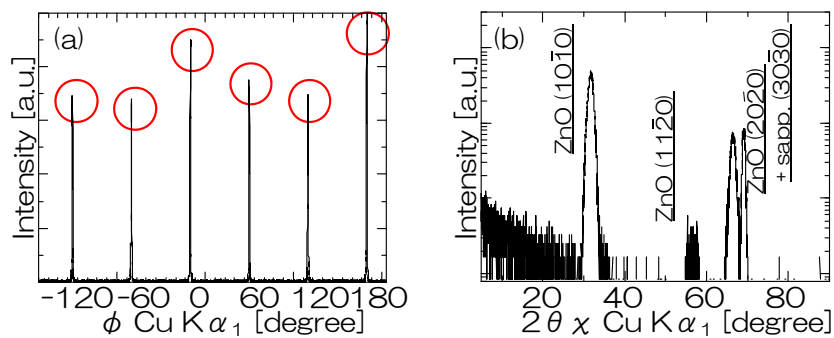


図 4.13 Zn 濃度 0.0025 mol/L の溶液を用いて
800 °C で成長した ZnO 薄膜の X 線 in-plane 回折測定結果
ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面にディテクターを設置。
(a) ϕ スキャン結果 (b) 2θ x / ϕ スキャン結果

4.4.2 表面モフォロジー

さて、800 °C で成長した ZnO 薄膜の表面形状を FE-SEM を用いて観測した結果を図 4.14 に示す。ここで、0.0050 mol/L 及び 0.0025 mol/L の原料溶液を用いて 800 °C で成長した ZnO 薄膜をそれぞれ、sample 4.A、sample 4.B とする。

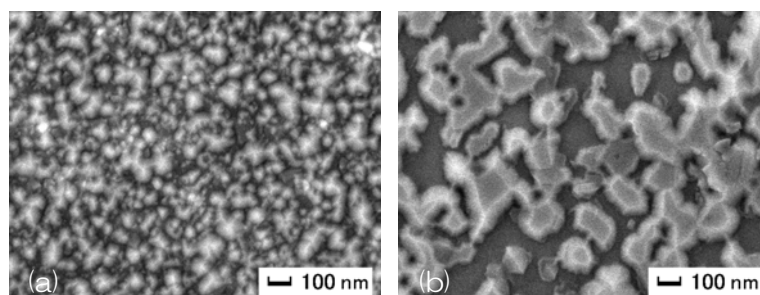


図 4.14 FCM-CVD 法を利用して 800 °C で成長した ZnO 薄膜の FE-SEM 像
原料溶液濃度 (a) 0.0050 mol/L (sample 4.A)、
(b) 0.0025 mol/L (sample 4.B)における成長薄膜。

どちらの薄膜も表面に六角状の形態が見られる。しかしながら、sample 4.A よりも sample 4.B の方が、グレインサイズが大きく六角形状もはっきりとしていることが分かる。さらに、sample 4.A をよく見てみると、少しばかり丸く見え、面内における回転が示唆される。これは前項における XRD 測定結果(図 4.11)などが示すように、このサンプル内に回転ドメインが存在するという結果を補足している結果であると言える。一方で、sample 4.B に関してはグレインが大きくはっきりとした六角形状をしており、ほとんどが同一方向を向いているように思える。また、隣同士で接触し結合成長しているため面内における回転がほとんど無いと想定される。これは、前項における XRD 測定結果(図 4.13)などが示すように、このサンプル内にほとんど回転ドメインが存在しないということを補足している結果であると言える。

ただし、この FE-SEM 像からはどちらの成長もまだ 3 次元成長の特徴を示すものであり、結晶性の優れた膜を成長する手段である 2 次元成長^{4.17)}とは異なる。しかしながらバッファ層を用いない成長としてはとても優れた配向性を示しており、これらの実験は、これからの取り組みによってより質の良い配向性のそろった ZnO 薄膜を成長できる良い指標となると考えられる。そこで、さらに配向の良い ZnO 薄膜の成長の試みに関しても行ったので、それに関しては次章にて報告する。

4.4.3 光特性

この項では、前項で、原料溶液濃度 0.0025 mol/L を用いて 800 °C の条件下で成長した ZnO 薄膜を対象とし光特性を調べることにした。比較の対象として、400 °C の条件下で a 面 sapphire 基板上に成長した ZnO 薄膜を使用した。測定系として、He-Cd laser の 325 nm を励起光源として用いた(図 4.15)。

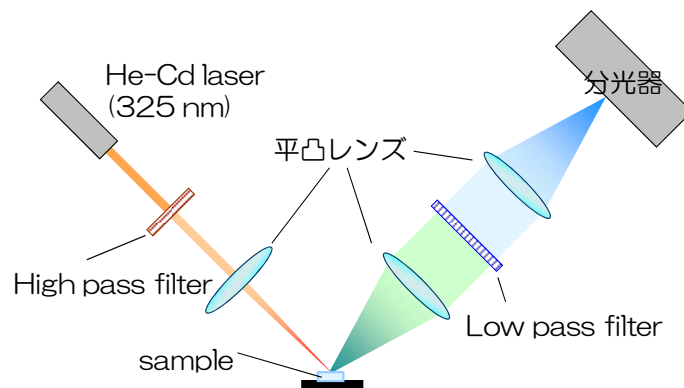


図 4.15 PL 測定系

図 4.16 (a)にそれぞれのサンプルの室温での、図 4.16 (b)に 10 Kにおける PL 測定結果を示す。ここでは励起光源の出力は 127.3 W/cm^2 に固定した。照射面は円形で $\phi = 100 \mu\text{m}$ である。

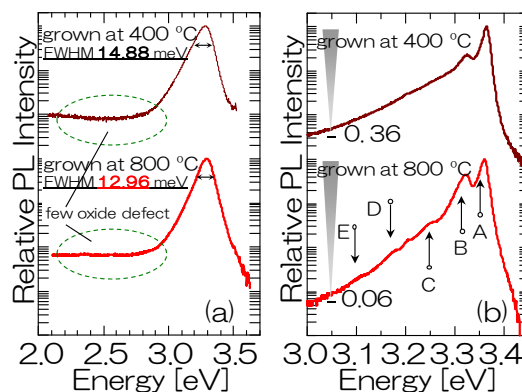


図 4.16 FCM-CVD 法を用いて成長した ZnO 薄膜の PL 測定結果
茶線は 400 °C で、赤線は 800 °C で成長した ZnO 薄膜の測定結果。

励起光源の出力： 127.3 W/cm^2

(a) 常温における測定結果 (b) 10 K における測定結果

図 4.16 (a)より、400 °C 及び 800 °C のどちらの条件で成長したとしても、ZnO の深い準位からの発光がほとんど観測できないことが分かる。このことよりファインチャンネル方式のミスト法を用いた成長膜は、酸素空孔の非常に少ない膜が出来ていることが分かる。また、高温成長の方が質の良い膜が成長していることが、①10 K におけるピークトップに対する 3.0 eV 付近の発光強度比が、400 °C 成長では約 0.36 %、800 °C 成長ではその 6 分の 1 の 0.06 % であること、②室温におけるピークトップの半値幅が、400 °C 成長 (約 15 meV) に比べ 800 °C 成長 (13 meV) の方が向上している等から、明らかであると言える。

さて、次にこの 800 °C で成長した際における薄膜の発光由来がどこに起因するものであるかを調べた。800 °C で成長した ZnO 薄膜の 10 K における PL 測定結果(図 4.16 (b))をよく見てみると、ピークが 5 つ見られる。これをそれぞれ Peak A-E と名付けることとする。ここで、ZnO の LO-phonon のエネルギーは $72 \text{ meV}^{(4,18-21)}$ であることを考えると、Peak C, D, E は Peak B の第 1-3 番目の LO-phonon であるので、Peak A, B に関して追求することとす

る。

まず、Peak A, B がそれぞれの発光由来であるのかを調べるために、測定温度変化にそれぞれのピークがどのように依存するのかを図 4.17 に示す。この時、励起光源の出力は 127.3 W/cm² であり、測定温度は 10, 12, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 77, 100, 125, 150, 180, 210, 240, 270, 300K の 18 点である。また、励起強度を変化させた際にピークがどのように依存しているか調べた結果を図 4.18 に示す。この時、測定温度は 10 K で、励起強度は、1.3 ~ 223 W/cm² までの 20 点である。それぞれ照射面は円形で $\phi = 100 \mu\text{m}$ である。

図 4.17 より、温度の上昇と共に、Peak A は長波長側へ、Peak B は短波長側へシフトしており、共に温度に依存した動きが見られる。一方図 4.18 からは、Peak A, B 共に大きな推移^{4.22)}は見られなかった。つまり、測定温度に依存し、励起強度には依存しないことがこの結果より分かる。また、それぞれのピークの推移を測定温度によってプロットした結果を図 4.19 に示す。ここで、比較として ZnO whiskers^{4.23)}での FX_A からのピークの測定温度依存性を示す。

Peak A の 10 K での発光エネルギーは 3.359 eV であり、これはこれまで報告^{4.23-27)}されている D^0X におけるエネルギーと一緒にある。また、 D^0X 由来の発光エネルギーは式(Apx.4.2)で表せ、これは

$$E_{D^0X} = E_{FX_A} - E_{DB} \quad (4.1)$$

と自由励起子による発光エネルギーで置き換えることが出来る。つまり、ドナー束縛励起子の発光エネルギーは自由励起子による発光エネルギー(E_{FX_A})よりもドナー活性化エネルギー(E_{DB})分だけ低いエネルギーで発光すると言うことが分かる。事実、図 4.19 からわかるように、ZnO whiskers の自由励起子由来の発光エネルギーよりも 19 meV だけ減衰したエネルギーをもった発光をしている。同様に、Varshini の式^{4.28)}

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (4.2)$$

を用いてフィッティングを行ったところ、 $\alpha = 8.0 \times 10^{-4}$, $\beta = 766 - 785$, $E(0) = 3.360_{3-4}$, となり、これは ZnO whiskers から求めた値とほぼ同程度の値をとった。これらのことより Peak A がドナー束縛励起子由来の発光であることが分かる。

ところがよく見てみると、125 K を超えるあたりでは、ZnO whiskers の自由励起子由来の発光エネルギーの値からも、Varshini の式のフィッティング値からも、そのプロットがずれていることが分かる。これは、Peak A が低温と高温で違う発光由来であることを示しており、低温では励起子がドナー準位に束縛されており、温度が上がるにつれて、励起子がドナーの束縛から解離しているために起こったものであると推測できる。

一方で、Peak B では測定温度が上昇にするにつれて、発光エネルギーが極大をとる特徴が見られる。ここで、伝導帯-アクセプター準位間(e, A^0)^{4.29,30)}の発光エネルギーは

$$E_{e,A^0}(T) = E_g - E_A + \frac{kT}{2} \quad (\text{Apx.4.5})$$

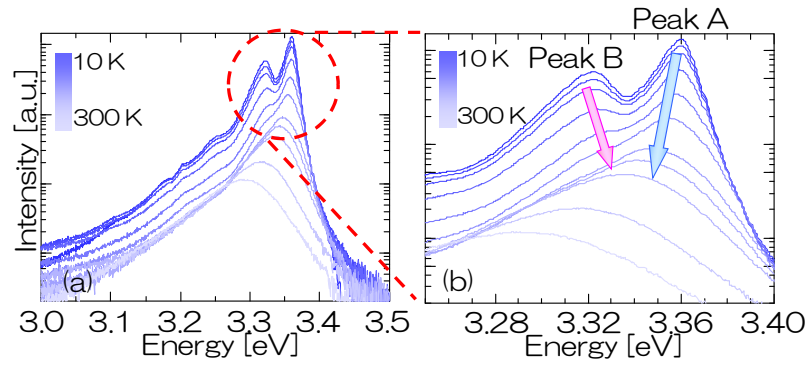


図 4.17 800 °C で成長した ZnO 薄膜の PL 測定結果(温度依存性)

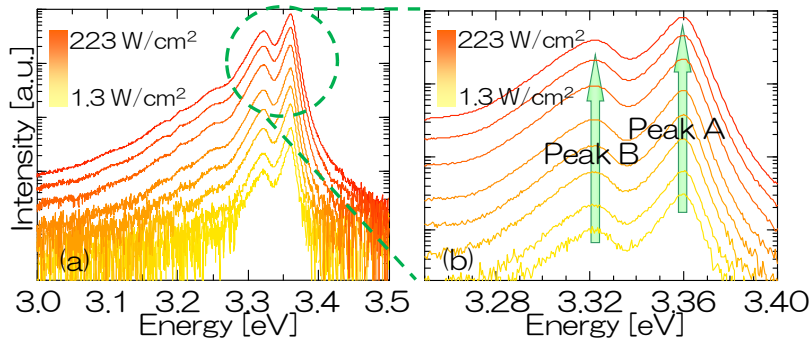


図 4.18 800 °C で成長した ZnO 薄膜の PL 測定結果(励起強度依存性)

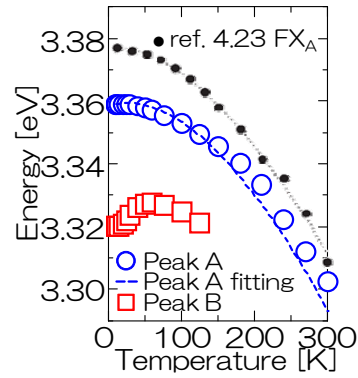


図 4.19 それぞれのピークの発光エネルギー準位の推移(温度依存性)
ドットラインは、Eom 等による FX_A による発光の温度依存性

であるが、この式に式(4.2)を代入すると、

$$E_{e,A^0}(T) = E_g(0) - E_A + \frac{kT}{2} - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (4.3)$$

となり、これを温度(T)で微分すると、

$$\frac{dE_{e,A^0}}{dT} = \frac{k}{2} - \frac{2\alpha T}{T + \beta} + \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)^2} \quad (4.4)$$

となる。ここで、図 4.20 に温度に対する e,A^0 発光のエネルギー推移を示す。このとき、 α 、 β の値には、Peak A のフィッティングの時得られた値を用いた

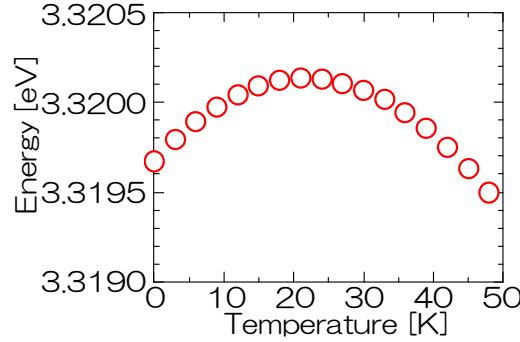


図 4.20 温度に対する e,A^0 発光エネルギー準位の推移
Peak A のフィッティング時に得られた α 、 β の値を用い、
Peak B の 10 K における発光エネルギー準位 ($E(10)$) を初期値とした。

これによれば、約 22 K で最大値を持つことが分かる。このことより、Peak B の発光は e,A^0 を起源とする発光であると思われる。しかしながら、式(4.3)から得られたエネルギーの推移は 10～22 K 間で 1 meV もなく、測定値のそれはあまりにも大きすぎる。同じく、式(4.3)からは 22 K で最大値をもつが、測定値は 50 K あたりで最大値を示している。これはおそらくピーク分離の精度の問題であると思われる。30 K 程度までは Peak A, B 共にはっきりと分離できているが、このあたりを境に Peak B は Peak A の中に埋もれていき分離が難しくなっている。つまりこの Peak B の発光由来が e,A^0 であると特定することは出来ないが、図 4.17 などの図から明らかにこの Peak B は一度短波長側にシフトしており、 e,A^0 からの発光由来である可能性が考えられる。

また、図 4.21 にそれぞれのピークの積分強度を示す。ここでは、低温における発光強度を 1 とし規格化、各温度におけるそれぞれの由来からのピーク強度比をプロットした。

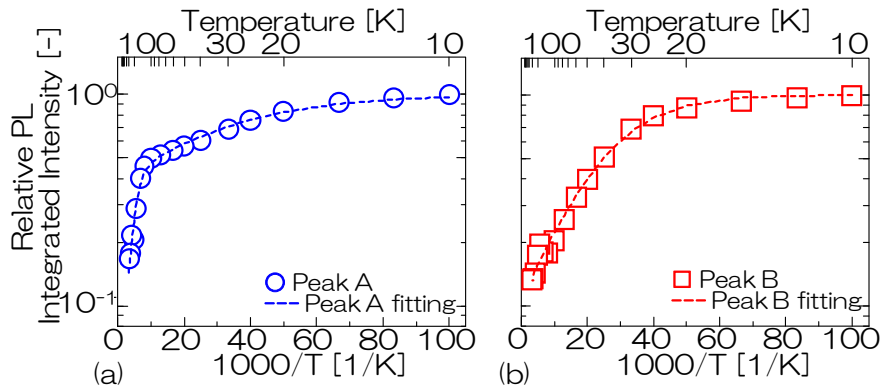


図 4.21 (a) 温度に対する D^0X 由来のピーク積算強度比の推移及びフィッティング曲線
(b) 温度に対する e,A^0 の由来のピーク積算強度比の推移及びフィッティング曲線

図 4.21 をよく見ると、125 K(1000/T に換算すると 8.0)付近を境に、他の因子からの発光にシフトしているように思われる。一方 Peak B に関してはやはり 125 K を境に、ピーク分離がうまくいっていない、もしくはピークの消滅によって分離が出来ていないと思われる。ところで、温度に対する発光強度の推移を表す式^{4.31-39)}は

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + \sum_{j=1}^m C_j \exp\left(\frac{E_j}{kT}\right)} \quad (4.5)$$

($I(0)$:0 K におけるピーク強度、 $I(T)$:T K におけるピーク強度、 C_j :j 番目の成分の重み、 E_j :j 番目の活性化エネルギー)

と表され、ドナーやアクセプターの因子となるそれぞれの成分によってその発光強度の温度による減衰の度合いが異なることが表されている。活性化エネルギーはこれまでの研究により数々のデータを持っており、この式を用いれば、どの因子からの発光であるかを見出すことが出来る。それぞれのピークの積分強度をフィッティングした結果を表 4.3 に示す。

表 4.3 フィッティング結果

	Peak A	Peak B
成分数:	2	1
C_1 :	1.59	8.08
E_1 :	3.45 meV	7.27 meV
C_2 :	46.27	-
E_2 :	59.85 meV	-

また、図 4.21 中の波線がこのフィッティングを表す。ここで Peak B に関しては 125 K よりも高温側ではその信頼性によりフィッティングすることが出来ず低温領域においてのみフィットを行った。このフィッティングによると Peak A は 2 種類の因子による発光であることが分かる。活性化エネルギーが 3.45 meV と非常に小さいものは、Ref.4.40,41 によれば I_0 (phonon assisted edge)からの発光であり、格子振動によって減衰する。もう一つの活性化エネルギーは 59.85 meV であり、ZnO の励起子束縛エネルギーとほぼ等しい値である。つまり、図 4.21 において Peak A が 125 K 付近を境に大きく傾きを変えているのは、その活性因子をドナーから自由励起子へ、シフトしているからであると考えられる。これは、図 4.19 に見られた発光のエネルギー準位が 125 K 付近を境にフィッティング値から高エネルギー側へずれることを裏付ける結果であり、ドナーに束縛されていた励起子が、温度が上がるにつれてその束縛エネルギーを超え、自由励起子に移行したといえる。まとめると、Peak A は 125 K を境に低温側では D^0X 由来の発光、高温側では FX_A 由来の発光であることが分かる。

一方で、図 4.21 からは発光のピークが主に Peak A にあることから考えると、この薄膜の室温での内部量子効率(= $I(T)/I(10)$)が 16.7 % という結果が得られる。これは GaN, GaAs, ZnSe^{4.42-44)}などに比べて非常に高く、室温でも安定に存在する励起子を持つ ZnO の優位点であるといえる。

ところで、より内部量子効率を向上させるためにはどうすればよいか。半導体の発光原理からすると、電子とホールが再結合を起こす時発光が生じる。低温では電子はバンドギャップよりも低いエネルギーの励起子によって束縛されるため、そこからの発光が起こる。とこ

ろが室温では熱などの影響によって励起されるものが生じ、より安定した深い準位を持つ非発光中心に捕らえられ消滅してしまう。つまり、この非発光中心を出来る限りなくすることが内部量子効率を向上させることにつながると言える。

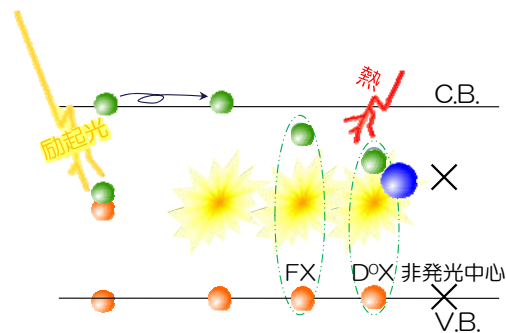


図 4.22 半導体の発光原理

4.4.4 電気特性

最後に電気特性などを Van der Pauw などを用いて調べたところ、表 4.4 に示す値となった。

表 4.4 電気特性

膜厚：	200 nm
比抵抗値：	0.49 Ωcm
キャリア密度：	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
移動度：	9.1 cm^2/Vs

という結果を得られた。この結果よりもわかるように、結晶性の優れた薄膜でありながら、移動度が低く、キャリア密度も高い。今回成長した膜が、真に単結晶 ZnO であれば、100 cm^2/Vs 程度の移動度かつ低キャリア密度という結果がえられたであろう^{4.45-48)}。つまり、不純物や格子欠陥などがあるために、このような結果に落ち着いたと言える。おそらくこの原因は、ミスト CVD 法における 800 °C での成長操作が確立していないこともあげられるが、今回用いた原料が 98 %というあまり質の良くないものを用いているからだと思われる。さらに、サファイア基板上的のバッファ層を用いない直接成長であることも問題である。また、回転対称が 6 回でないことからわかるように、現状では格子や構造欠陥なども発生しているようである。これらの点をもとに、単結晶 ZnO 薄膜の成長と評価を行った結果を次章で述べる。

4.5節 まとめ

本章では単結晶 ZnO 薄膜の成長を目指し、まずはミスト CVD 法を用いた場合における ZnO 薄膜の結晶配向性に関して調べたところ、高温にするほどかつ、成長速度をゆっくりするほどミスト CVD 法で成長した ZnO 薄膜の配向性が c 軸方向に選択成長することを頼りに、高温対応のミスト CVD 装置を開発し、その装置を用いて成長した薄膜の特性を調べた。そして、800 °C において ZnO 薄膜の結晶配向性は c 軸のみのものになり単結晶薄膜が成長しているかに思われたが、面内において回転していることが判明、成長速度を遅くすることによってその割合を減らすことに成功した。この事実は表面モフォロジーの観測によって補足することができた。また、光特性を調べたところ、この結晶中の発光由来(D⁰X, e,A⁰, FX_A)を特定することができた。ところが、比較的結晶性が良いにもかかわらず電気特性に関しては、比抵抗値 0.49 Ωcm、移動度 9.1 cm²/Vs、キャリア密度 10¹⁸ cm⁻³とそれ程芳しい結果を得ることが出来なかった。今後これらの結果をふまえて、最適な温度条件などの探索など改善に努めることとした。これに関しては次章にて説明する。

参考文献

- 4.1) M. O'Donoghue, "A guide to Man-made Gemstones", Great Britain: Van Nostrand Reinhold Company, (1983) pp.40–44.
- 4.2) Shiuji Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, "P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32 (1993) pp.L8-L11.
- 4.3) Takashi MUKAI, Motokazu YAMADA, and Shuji NAKAMURA, "Characteristics of InGaN-Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting Diodes", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) pp.3976–3981.
- 4.4) Yukio NARUKAWA, Junya NARITA, Takahiko SAKAMOTO, Kouichiro DEGUCHI, Takao YAMADA, and Takashi MUKAI, "Ultra-High Efficiency White Light Emitting Diodes", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45 (2006) pp.L1084–L1086.
- 4.5) Mitsuru FUNATO, Masaya UEDA, Yoichi KAWAKAMI, Yukio NARUKAWA, Takao KOSUGI, Masayoshi TAKAHASHI, and Takashi MUKAI, "Blue, Green, and Amber InGaN/GaN Light-Emitting Diodes on Semipolar{11 $\bar{2}$ 2} GaN Bulk Substrates", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45 (2006) pp.L659–L662.
- 4.6) 小林 洋志, 「発光の物理」, 朝倉書店, (2000) pp.86.
- 4.7) 岩田 拓也, ポール, フォンス, 山田 昭政, 松原 浩司, 中原 健, 高須 秀視, 仁木 栄, 「ZnO の新しい機能」, セラミックスデータブック 2000, Vol.28 (2000) pp.190-194.
- 4.8) F.H. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N.G. Romanov, D.M. Hofmann, and B.K. Meyer, "Oxygen vacancies in ZnO", Physica B, Vol.340–342 (2003) pp.201-204.
- 4.9) K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, and J.A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors", Appl. Phys. Lett., Vol.68 (1995) pp.403-405.
- 4.10) S.-H. Jeong, B.-S. Kim, and B.-T. Lee, "Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient", Appl. Phys. Lett., Vol.82 (2003) pp.2625-2627.

- 4.11) F.K. Shan, G.X. Liu, W.J. Lee, G.H. Lee, I.S. Kim, and B.C. Shin, "Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient", Appl. Phys. Lett., Vol.86 (2005) pp.221910_1-3.
- 4.12) B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates". Appl. Phys. Lett., Vol.79 (2001) pp.943-945.
- 4.13) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO", Nature Materials, Letters, Vol.4 (2005) pp.42-46.
- 4.14) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki, "Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44 (2005) pp.L643-L645.
- 4.15) 中川 玲, 澤村 賢二, 千葉 茂樹, 泉田 福典, 柏葉 安宏, 小島 勉, 青田 克己, 新倉 郁生, 柏葉 安兵衛, 「反応性蒸着法による ZnO ホモ接合ダイオードの作製と発光特性」, 秋期第 66 回応用物理学会学術講演会予稿集, (2005) 8p-G-20.
- 4.16) J.G. Lu and S. Fujita, "Junction Properties of Nitrogen-doped ZnO Thin Films", Inter. Symp. Comp. Semi. 34th, WeC I-3.
- 4.17) Hideki Hirayama, Tomoaki Ohashi, and Noriaki Kamata, "High-quality AlN buffer fabricated on sapphire by ammonia pulse-flow multi-layer growth method for application to deep UV-LEDs", 26th Electronic Materials Symposium, (2007) pp.71-72.
- 4.18) B. Segall and G.D. Mahan, "Phonon-Assisted Recombination of Free Excitons in Compound Semiconductors", Phys. Rev., Vol.171 (1968) pp.935-948.
- 4.19) R.L. Weiher and W.C. Tait, "Mixed-Mode Excitons in the Photoluminescence of Zinc Oxide-Reabsorption and Exciton Diffusion", Phys. Rev. b, Vol.5 (1972) pp.623-627.
- 4.20) B.M. Ataev, A.M. Bagamadova, and V.V. Mamedov, "On exciton luminescence of ZnO/Al₂O₃ epitaxial thin films", Thin Solid Films, Vol.283 (1996) pp.5-7.
- 4.21) C. Klingshirn, "The Luminescence of ZnO under High One- and

Two-Quantum Excitation", *physica status solidi (b)*, Vol.71 (1975) pp.547-556.

- 4.22) K. Tamura, T. Makino, A. Tsukazaki, M. Sumiya, S. Fuke, T. Furumochi, M. Lippmaa, C.H. Chia, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, "Donor-acceptor pair luminescence in nitrogen-doped ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO_4 (0001) substrates", *Solid State Communications*, Vol.127 (2003) pp.265-269.
- 4.23) S.H. Eom, Y.M. Yu, Y.D. Choi, and C.-S. Kim, "Optical characterization of ZnO whiskers grown without catalyst by hot wall epitaxy method", *J. Cryst. Growth*, Vol.284 (2005) pp.166-171.
- 4.24) S.F. Chichibu, T. Sota, P.J. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, and S. Niki, "Photoreflectance and Photoluminescence of Exciton-Polaritons in a ZnO Epilayer Grown on the a-Face of Sapphire by Radical-Source Molecular-Beam Epitaxy", *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol.192 (2002) pp.171-176.
- 4.25) D.C. Raynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, T.C. Collins, W. Harsh, and B. Cantwell, "Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals", *Phys. Rev. B*, Vol.57 (1998) pp.12151-12155.
- 4.26) Y. Sun, J.B. Ketterson, and G.K.L. Wong, "Excitonic gain and stimulated ultraviolet emission in nanocrystalline zinc-oxide powder", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.77 (2000) pp.2322-2324.
- 4.27) L. Schneider, S. Halm, G. Bacher, A. Roy, and F.E. Krius, "Photoluminescence spectroscopy of single crystalline ZnO-nanoparticles from the gas phase", *Phys. Stat. Sol. (c)* Vol.3 (2006) pp.1014-1017.
- 4.28) Y.P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors", *Physica*, Vol.34 (1967) pp.149-154.
- 4.29) B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, and N. Usami, "Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* Vol.83 (2003) pp.1635-1637.
- 4.30) J.F. Wang, D. Masugata, C.B. Oh, A. Omino, S. Seto, and M. Isshiki, "Activation of Nitrogen Acceptor in ZnSe Homo-Epilayer Grown by MOCVD", *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol.193 (2002) pp.251-256.
- 4.31) H. Shibata, "Negative Thermal Quenching Curves in Photoluminescence of Solids", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.37 (1998) pp.550-553.

- 4.32) E.H. Bogardus and H.B. Bebb, "Bound-Exciton, Free-Exciton, Band-Acceptor, Donor-Acceptor, and Auger Recombination in GaAs", Phys. Rev., Vol.176 (1968) pp.993-1002.
- 4.33) S. Uekusa, K. Uchiya, and M. Kumagai, "Influence of oxygen co-doping on the thermal quenching property of Er-related emission in $\text{Al}_{0.70}\text{Ga}_{0.30}\text{As} : \text{Er}$ ", Physica B, Vol.273-274 (1999) pp.778-780.
- 4.34) M. Watanabe, M. Sakai, H. Shibata, C. Satou, S. Satou, T. Shibayama, H. Tampo, A. Yamada, K. Matsubara, K. Sakurai, S. Ishizuka, S. Niki, K. Maeda, I. Niikura, "Negative thermal quenching of photoluminescence in ZnO", Physica B, Vol.376-377 (2006) pp.711-714.
- 4.35) J.D. Lambkin, L. Considine, S. Walsh, G.M. O'Connor, C.J. McDonagh, and T.J. Glynn, "Temperature dependence of the photoluminescence intensity of ordered and disordered $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ ", Appl. Phys. Lett., Vol.65 (1994) pp.73-75.
- 4.36) H.P. Lei, H.Z. Wu, Y.F. Lao, M. Qi, A.Z. Li, and W.Z. Shen, "Difference of luminescent properties between strained InAsP/InP and strain-compensated InAsP/InGaAsP MQWs", J. Cryst. Growth, Vol.256 (2003) pp.96-102.
- 4.37) S.P. Wong, C.F. Chow, J. Roller, Y.T. Chong, Q. Li, M.A. Lourenco, and K.P. Homewood, "Structures and light emission properties of nanocrystalline FeSi_2/Si formed by ion beam synthesis with a metal vapor vacuum arc ion source", Thin Solid Films, Vol.515 (2007) pp.8122-8128.
- 4.38) S.F. Song, W.D. Chen, F. Su, J. Zhu, K. Ding, and C.C. Hsu, "Structure and photoluminescence studies of Pr-implanted GaN", J. Cryst. Growth, Vol.267 (2004) pp.400-404.
- 4.39) X.D. Yang, Z.Y. Xu, Z. Sun, B.Q. Sun, L. Ding, F.Z. Wang, and Z.Z. Ye, "Recombination property of nitrogen-acceptor-bound states in ZnO", J. Appl. Phys., Vol.99 (2006) pp.046101_1-3.
- 4.40) B.K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A.V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO", Phys. Stat. Sol. (b), Vol.241 (2004) pp.231-260.
- 4.41) D.C. Reynolds, C.W. Litton, and T.C. Collins, "Zeeman Effects in the Edge Emission and Absorption of ZnO", Phys. Rev., Vol.140 (1965) pp.A1726-1734.

- 4.42) H.Z. Xu, A. Bell, Z.G. Wang, Y. Okada, M. Kawabe, I. Harrison, and C.T. Foxon, "Competition between band gap and yellow luminescence in undoped GaN grown by MOVPE on sapphire substrate", *Journal of Crystal Growth*, Vol.222 (2001) pp.96-103.
- 4.43) F. Widmann, J. Simon, N.T. Pelekanos, B. Daudin, G. Feuillet, J.L. Rouvie`re, and G. Fishman, "Giant piezoelectric effect in GaN self-assembled quantum dots", *Microelectronics Journal*, Vol.30 (1999) pp.353–356.
- 4.44) Chin-Tsar Hsu, "Effects of temperature and ZnSe well-layer thickness on PL in ZnSe/ZnS strained-layer superlattices", *Thin Solid Films*, Vol.315 (1998) pp.94–98.
- 4.45) T. Makino, Y. Segawa, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, "Electron transport in ZnO thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.87 (2005) pp.022101_1-3.
- 4.46) K. Ellmer and R. Mientus, "Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries", *Thin Solid Films*, (in press).
- 4.47) D.C. Look, J.W. Hemsky, and J.R. Sizelove, "Residual Native Shallow Donor in ZnO", *Phys. Rev. Lett.*, Vol.82 (1999) pp.2552-2555.
- 4.48) K. Nakahara, T.Tanage, H.Takasu, P. Fons, K. Iwata, A.Yamada, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki: Tech. Report IEICE (2000) ED 2000-175, CPM 2000-114 [in Japanese].

第5章

ミスト CVD における成長メカニズム

前章にて行ったファインチャネル方式のミスト CVD 法を用いた高温での ZnO 薄膜の成長実験を通して、その高品質な ZnO 薄膜の成長の可能性を見いだした。そこで本章ではより高品質な ZnO 薄膜を成長するために行った実験の中で最も効果的であった実験に関して説明する。また、これらの実験を通して得られた結果から、CVD における成長メカニズムについて考察する。

5.1 節 高品質単結晶薄膜の成長

前章にてファインチャネル方式のミスト CVD 法を用いて高温での ZnO 薄膜の成長実験を行い、結晶配向性の整った高品質な ZnO 薄膜の成長の可能性を見いだした。その後、高品質 ZnO 薄膜成長のために、様々な条件の下、成長実験を行った。ここではその中で、結晶配向性から回転ドメインが確認されず、電気特性も非常に良い試料を得ることに成功した事例に関して述べる。

5.1.1 膜厚の効果

薄膜成長では材質の異なる基板の上に成長を行うことが多い。このため基板と薄膜との界面ではその歪みが生じる。本項ではその点に関して調べることでより結晶性の良い膜を作製するにはどうすれば良いかについて考察することにする。

まず、前章で作製した a 面サファイア基板上の ZnO 薄膜は、図 4.10 (a)の ω スキャン等の結果が 224 arcsec と非常に優れた結晶質の膜が成長できたと考えられる。ところが、この ω スキャン結果を良く見てみるとシャープなピークの底にブロードなピークが見られる。このことから、ZnO/sapphire 界面に結晶核が存在し、その結晶性が優れているだけで、膜自体からのピークとは異なるのではないかと思われる。そこで、基板と薄膜の界面における影響^{5.1-3)}を観測するため、成長時間を変化させて膜厚を変化させた ZnO 薄膜を用意し、その ω スキャンから、シャープなピークとブロードなピークそれぞれが何に由来するものであるかを調べた。表 5.1 に成長条件を、図 5.1 にその結果を示す。

この結果から、シャープなピークは成長時間が増すにつれブロードなピークに埋もれていくことが分かる。つまり、このシャープなピークは ZnO/sapphire 界面に存在する ZnO の結晶核であると推測できる。この結果は、ZnO を a 面 sapphire 基板上に成長するときは、ZnO 結晶核が成長し、その後その結晶核を主として成長しているような具合であると考察できる。

ところで、この実験で成長した薄膜の吸収係数を調べてみた。ZnO は直接遷移半導体であるので、吸収係数 α とエネルギーの関係をプロットしてみた^{5.4)} (図 5.2)。

表 5.1 ZnO 薄膜成長条件

Zinc source	: ZnAc ₂ 99.9 % *1
Solvent	: H ₂ O *2
Concentration	: 0.0100 mol/L
Growth temperature	: 800 °C
Growth time	: From 10 to 60 min *3
Carrier gas flow rate	: 0.5 L/min
Dilution gas flow rate	: 5.5 L/min

*1 ZnAc₂ from Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
 *2 Ultra-purity deionized water ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$)
 *3 at the intervals of 10 min

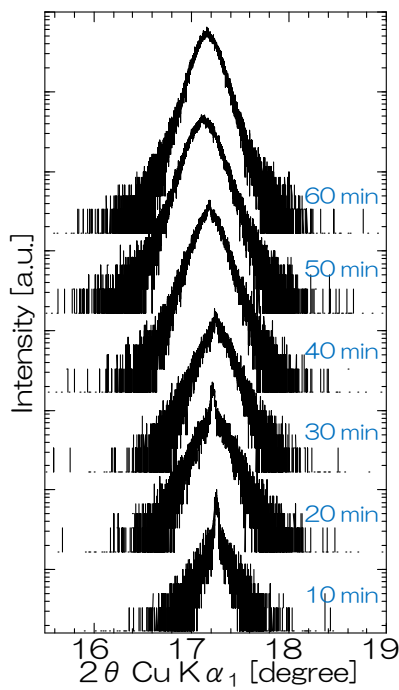


図 5.1 表 5.1 の条件の下で成長した ZnO 薄膜の ω スキャン測定結果

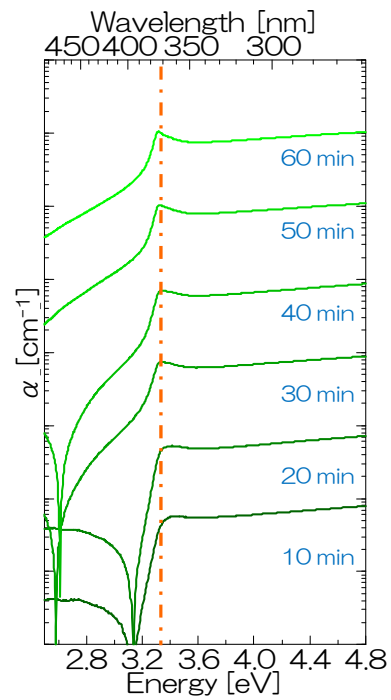


図 5.2 ZnO 薄膜の吸収係数

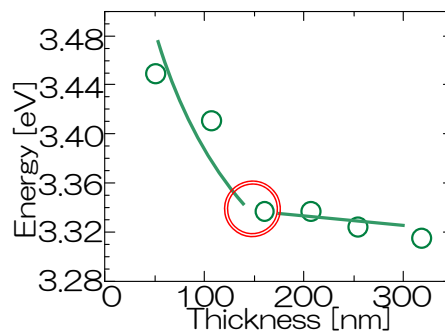


図 5.3 ZnO 薄膜の膜厚とその励起子準位の推移

図 5.2 を見ると、どの膜厚でも励起子による吸収端を観測することが出来た。また、図 5.3 には ZnO 薄膜の膜厚とその励起子準位の推移を示した。ここでは膜厚測定に光干渉膜厚測定器：Spectra Thick 2000 を利用している。この図より、ZnO 薄膜中に存在する励起子の準位が 100 nm 付近の膜厚を屈曲点として推移していることがわかる。基板と薄膜の界面付近では基板に依存した結晶核が成長していることを考えると、100 nm 程度の薄膜ではその影響を大きく受けているのではないのかと考えられる。本実験では a 面サファイア基板上に ZnO 薄膜を成長しているため、その界面付近では ZnO 薄膜に大きな圧縮歪み加わり、そのため励起子結合エネルギーが上昇している可能性が示唆される。

先に示した ZnO 薄膜の膜厚に対する XRD 測定結果(図 5.1)と励起子結合エネルギーの推移を比較するとこの可能性を非常に良く示していると言える。一方で膜厚が薄くなるため、量子サイズ効果^{5,5,6)}も期待できるが、実際量子サイズ効果が顕著に表れるのは原子数個程度の数ナノ領域でしか観測できないため、今回成長した膜厚程度ではほとんど現れる可能性はないと思われる。

つまり、違う材質の基板に対して薄膜の成長を行うと、界面付近では基板の情報を引き継いでしまう。より高品質な結晶質の薄膜を成長しようと考えた時、その影響を軽減するバッファ層の導入が必要となる。

5.1.2 溶媒の効果

前節の結果より、より高品質な結晶質の膜を成長するためにはバッファ層の導入が必要であることが判明した。しかしながら、本項では反応の観点から結晶性に優れた膜を得ることが出来ないかを模索してみた。ここでは特にミスト CVD 法での特異性に注目し、溶媒を変化させることでその結晶性を上げられるのではないかと考え、実験を行った結果を記す。

成長条件を表 5.2 の case 2 に記載する。ここで、比較のため前章で用いた条件を case 1 として表記する。成長基板は共に a 面 sapphire 基板である。それぞれの結晶性の評価には RIGAKU ATX-G を用い、out of plane および in-plane において X 線回折を用いた。In-plane の測定時には、ZnO[0002]軸周りとして、ZnO(10 $\bar{1}$ 0)面にディテクターを設置し、 ϕ スキャン及び $2\theta_X/\phi$ スキャンを行った。

表 5.2 高品質 ZnO 薄膜成長条件

	case 1	case 2
Zinc source	: ZnAc ₂ 98.0 % *1	ZnAc ₂ 99.9 % *2
Solvent	: H ₂ O *3	MeAc *4
Concentration	: 0.0050 mol/L	0.0100 mol/L
Growth temperature	: From 300 to 800 °C *5	From 200 to 800 °C *5
Growth time	: 1 h	10 min
Carrier gas flow rate	: 3.0 L/min	0.5 L/min
Dilution gas flow rate	: 0 L/min	2 L/min

*1 Zinc acetic acid dehydrate (ZnAc₂) from Aldrich

*2 ZnAc₂ from Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

*3 Ultra-purity deionized water ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$)

*4 Methylacetate (MeAc) from Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

: the purity is over 98.0 %

*5 at the intervals of 100 °C

まず case 1 では、水を溶媒として ZnO 薄膜を成長した。800 °C で成長した薄膜の out of plane 及び in-plane の両 X 線回折測定結果を図 5.4 に示す。

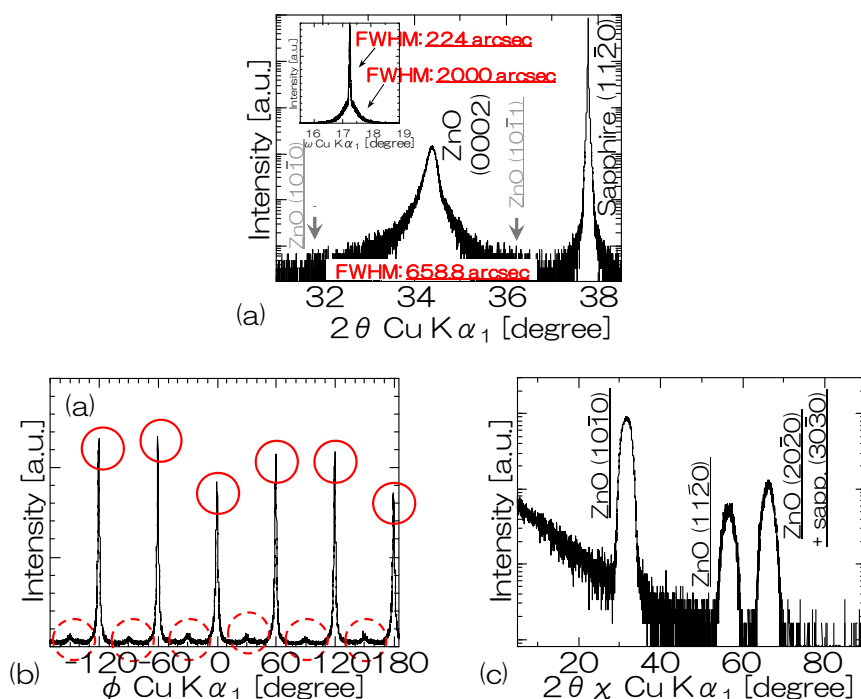


図 5.4 H₂O を溶媒として 800 °C で成長した ZnO 薄膜の XRD 測定結果

(a) 2θ/ω スキャン結果及び ZnO(0002) 面の ω スキャン結果

(b) ZnO [0002] 周りの φ スキャン結果 (c) ZnO [0002] 周りの 2θχ/φ スキャン結果

図 5.4 (a)からは ZnO(0002)面のみピークしか見られず、また ω スキャンによる半値幅 (FWHM) も 224 arcsec と比較的優れた結果を得ている。しかしながら、in-plane 回折測定による ZnO [0002] 周りの φ スキャン結果 (図 5.4 (b)) からは、基本的には 6 回対称を示しつつも、小さい回転ドメインによるピークが見られる。ZnO [0002] 周りの 2θχ/φ スキャン結果 (図 5.4 (c)) はその結果をより明らかに示しており、真に配向性がそろっている状態であれば、ZnO(1011)面のみからのピークが得られるはずであるが、この結果では ZnO(1120)面からのピークも見られ、明らかに面内において回転ドメインが存在していることが分かる。つまり、この ZnO 薄膜は、c 軸配向を示しているが面内における回転ドメインの存在のために、厳密には単結晶ではないと言える。

この結果をふまえ、前章では原料溶液濃度をさらに薄めることにより成長速度を遅くすることによってより高品質な膜を得ることを試みた。しかし、2 時間かけて 100 nm 程度の薄膜しか得ることが出来ないようであれば先のアプリケーションとして乏しいと考えられる。そこで、反応場の雰囲気調整することによって反応速度を上昇させようと考えた。ここで、諸節にて説明するように、ミスト法では溶液をマイクロサイズの液滴として空中に漂わせ反応路に運び込むことを考えれば、反応時の周りの雰囲気は溶媒によって操作できるという特徴を持っている。これをふまえ、溶媒を水から他のものに変化させることで雰囲気調整を試みた。その一例が case 2 である。ここでは酢酸メチル (MeAc) を利用している。この時の 700 °C で成長した薄膜の out of plane 及び in-plane の両 X 線回折測定結果を図 5.5 に示す。

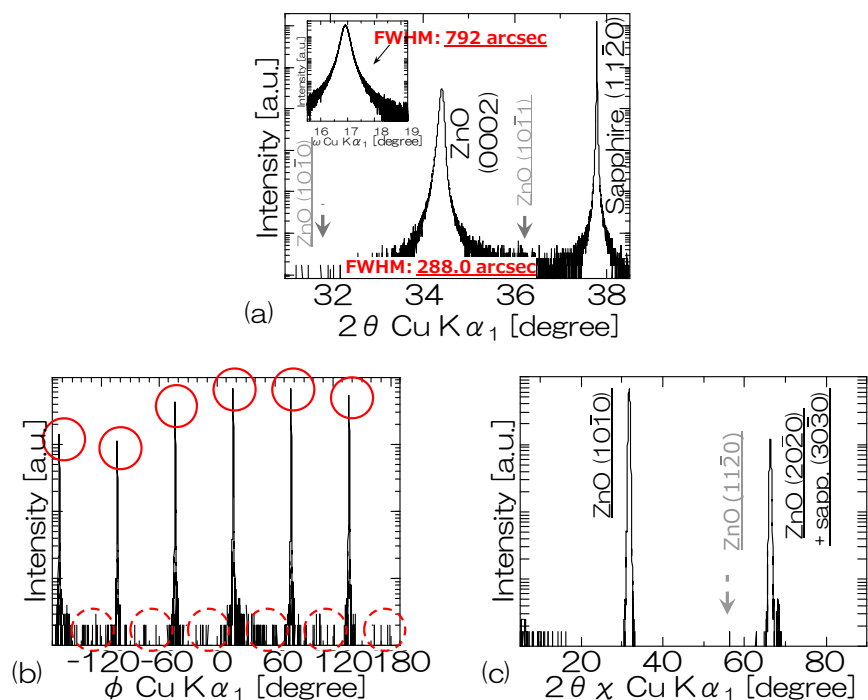


図 5.5 MeAc を溶媒として 700 °C で成長した ZnO 薄膜の XRD 測定結果
 (a) $2\theta/\omega$ スキャン結果及び ZnO(0002) 面の ω スキャン結果
 (b) ZnO [0002] 周りの ϕ スキャン結果 (c) ZnO [0002] 周りの $2\theta\chi/\phi$ スキャン結果

MeAc を用いて成長した ZnO 薄膜の結果は ZnO(0002) 面のみのピークしか見られず、in-plane 回折測定からも ZnO(10 $\bar{1}$ 1) 面のみからのピークしか見られず、完全に 6 回対称の結晶性を示す ZnO 薄膜であることが分かる。つまり、ミスト CVD 法で結晶配向が一様にそろった ZnO 薄膜を得ることに成功していることが分かる。

一方で 800 °C では溶媒に有機材料を用いているため、すでに溶媒自体の熱分解工程が進行しておりその反応のため基板に対して ZnO 薄膜が均質に成長しておらず不均質な膜が得られる。しかしながら、600~700 °C の間で上記に記した結果のように非常に結晶配向性のそろった優れた膜が得られる。これらの様子は図 5.6 の透過率曲線に見られる干渉の様子からも明らかである。また、吸収端の様子より 200 °C という比較的低温でも ZnO 薄膜が成長していることが分かる。

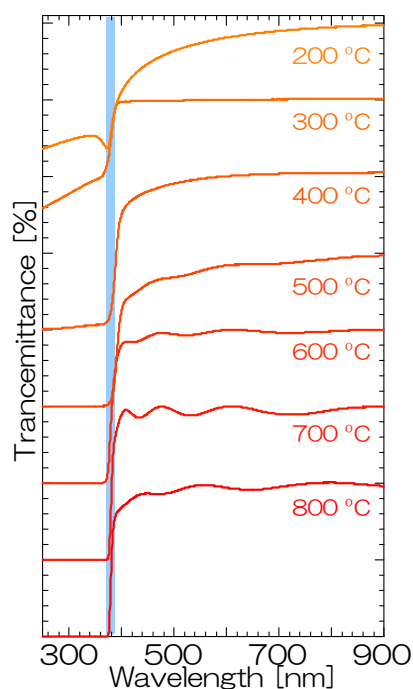


図 5.6 溶媒に MeAc を用いて成長した ZnO 薄膜の透過率測定結果(リファレンス：基板)
800 °C で成長した膜は溶媒の熱分解反応が進行しているため、
700 °C で成長した膜の方が光学的に均質な膜が得られている様子が分かる。
また、200 °C という低温でも吸収端の位置より ZnO 薄膜が成長している様子が分かる。

さらに最も結晶配向性の優れた、700 °C で成長した膜の電気特性はこれまで得られた結果の中で最も良く、表 5.3 に示す値となった。

表 5.3 MeAc を溶媒として用いたときの ZnO 薄膜の電気特性

膜厚：	280 nm
比抵抗値：	$6.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$
キャリア密度：	$4.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$
移動度：	$20 \text{cm}^2/\text{Vs}$

この結果は少し移動度が低く電子密度が大きい、基板上にバッファ層を用いない直接成長であることを考えると、ミスト法によってこれまでの他の手法と同質の膜を成長できることを示唆する結果であると言える。実際、当研究室ではサファイア基板上に、スパッタリング法で成膜した ZnO をバッファ層として単結晶薄膜の成長を行ったところ $70 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を持った膜の成長に成功している。

また以上の結果より、溶媒を変化させることで結晶配向性を揃えやすくなるだけでなく、水などの他の溶媒を用いて高温で成長した場合と同質、もしくはそれ以上の ZnO 薄膜を、溶媒を選定することにより、より低温で成長することが出来ることが判明した。

5.2節 化学反応の基礎

さて、5.1.2 項での実験結果より溶媒を変化させることよりその結晶性を圧倒的に向上させることが出来る。では一体こういった理屈でこういった現象が起こっているのかに関して本節では言及することとする。

5.2.1 活性化エネルギー

成長温度や原料濃度、溶媒によって結晶性が向上したり、反応速度が変化したりするのは、反応がその活性化エネルギーに大きく依存しているからである。5.1.2 項での実験を例に概略的な反応経路を図 5.7 に示す。

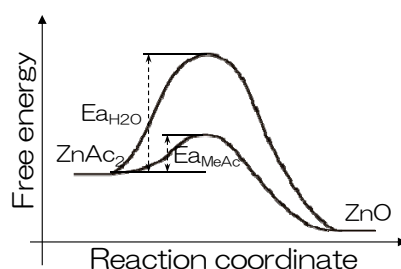


図 5.7 原料から生成物への反応エネルギー路

この図は概略的に記載してあるが、原料である酢酸亜鉛から酸化亜鉛への反応を起こすためには、原料が一度最もエネルギーの高い不安定な遷移状態や中間体を経て、生産物になるという反応工程を進む。つまり、反応というものは、このエネルギーの障壁を越えることによって起こるわけであり、それが反応を起こす上で必要となってくる活性化エネルギーである。

ではこの活性化エネルギーの変化がどれだけ反応性に寄与するのかについてここで簡単に説明を加える。図 5.8 に反応分子のボルツマン分布(式(5.1))を載せる。

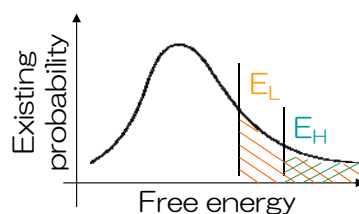


図 5.8 ボルツマン分布 反応活性化エネルギーと存在確率の関係

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right) \quad (5.1)$$

このグラフは存在する分子のエネルギー分布を示しているわけであるが、反応活性化エネルギーを超えられるだけの分子の量がその活性化エネルギーの変化に伴って増減することが理解できる。活性化エネルギーが高ければ(E_H)、それだけのエネルギーをもった分子の量は少なく(図中編み目部)、活性化エネルギーが低ければ(E_L)、それだけのエネルギーをもった分子の量は多くなる(図中斜線部&編み目部)。つまり、活性化エネルギーが低ければ低いほど、その反応が進行することが分かる。

また、図 5.9 に活性化エネルギーの変化に伴った温度と反応率の関係を示す。

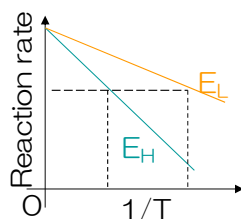


図 5.9 アレニウスプロット 活性化エネルギーの変化に伴った温度と反応率の関係

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.2)$$

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (5.2)'$$

ここでは、温度が最大のところでの反応は完全に進行しているという、究極に理想的な反応を考えている。活性化エネルギーが高いと、それが低いときに比べ、同じだけ反応の進行を得る（反応率が一緒となる）ためには、より高温状態でなければならない。これは先のボルツマン分布からも説明できるが、エネルギーの高い分子を増やすためにはそれだけ高い温度が必要であるということである。逆の見方をすると、活性化エネルギーを下げられることが出来れば、相対的に反応に必要なだけのエネルギーをもった分子が増えたとも見える。この観点は生成物が結晶性物質の場合の結晶配向性の善し悪しの説明に一役を買っている。成長条件が同じ場合、その成長温度を高くすることによって結晶性物質の配向を一方向へ整えることが出来るというのが一般的な考え方であるが、これは原子がその安定した位置に配属されるためには、反応分子にそれだけ十分なエネルギーが必要であることを示している。ここでその活性化エネルギーを低くすることが出来れば、それだけ十分なエネルギーを有した反応分子が増えるため、結晶性物質の配向をより整えることができる。

つまり、化学反応において活性化エネルギーの考え方は非常に重要であり、活性化エネルギーを低くすることによって反応を促進できるのである。

5.2.2 化学反応

それではどのような条件で反応を進行することがその活性化エネルギーを下げることにつながるのであろうか。これを説明するにあたって、ここでは化学反応について少し説明 5.7)を加える。一般に化学反応といえば、加水分解や、付加重合、脱利反応、酸化反応、ラジカ

ル反応など様々な呼称が用いられている。しかしそれらはそれぞれの使用分野で最も適当な言葉を選んでいるだけである。ここで、一般に呼ばれている名称とその使い分けに関して簡単に分類する(表 5.4)。

表 5.4 化学反応の分類

用途によって分類	反応の前後の物質の構成による分類	結合と電子の移動による分類
加水分解 脱水反応 付加重合 縮合重合 酸化反応 還元反応 中和反応	置換反応 付加反応 脱離反応 転位反応	極性反応 ラジカル反応 ペリ環状反応

ここでは本研究の関係上、化学結合と電子の移動に着目した分類によって簡便に化学反応を説明することとする。

化学反応は大きく極性反応(イオン反応)、ラジカル反応、ペリ環状反応(pericyclic reaction)に分けることが出来る。以下、このそれぞれに関して簡単にその特徴を示す。

A) 極性反応

極性反応は、反応途中に中間体や遷移状態を経る。その一例を、求核置換反応を例に説明する。

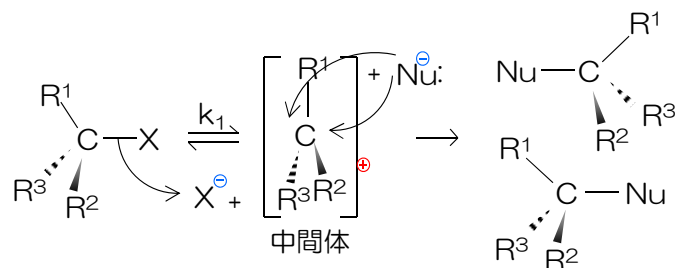


図 5.10 S_N1 反応

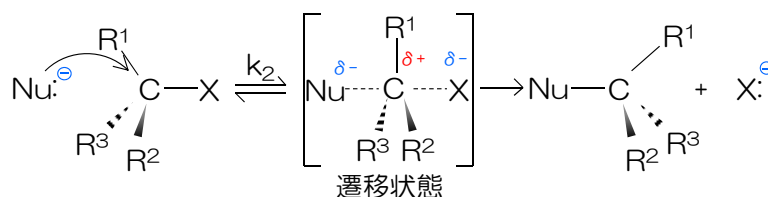


図 5.11 S_N2 反応

求核置換反応は 1 分子(S_N1)反応と 2 分子(S_N2)反応に分類することが出来る。

S_N1 反応では、まず己自身の極性により分極が生じ、アニオン（陰イオン）とカチオン（陽イオン）が脱離をおこし中間体を生じる。そこに求核剤 Nu⁻ が求核攻撃し、生成物を生じる。反応速度は、基質の濃度のみに左右される 1 次反応であり、反応途中に中間体を必ず生じるので、2 つの遷移状態を経由する。基質から中間体を生じるところに反応の律速段階が存在する。

S_N2 反応では、求核剤 Nu⁻ により基質が攻撃され、遷移状態に移行し、脱離基が脱離し、生成物が生じる。反応速度は基質と求核剤の濃度に左右される 2 次反応となる。分子の立体特異性によって必ず脱離基の逆側から求核剤の求核攻撃が行われる。反応律速段階は求核剤が基質に求核攻撃を行う段階にあり、中間体は存在しない。

B) ラジカル反応

ラジカル反応は極性反応とは異なり、連鎖反応で進行し、開始剤や熱などによって生じたラジカルが安定した分子に攻撃することによって付加し、新たなラジカル分子を生じるといった反応をする。

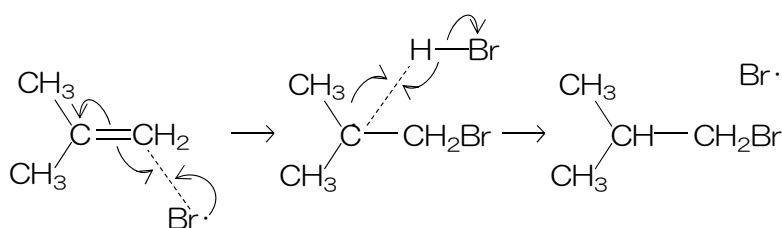


図 5.12 ラジカル反応

C) ペリ環状反応

ペリ環状反応は 1 段階反応で、1 つの環状の遷移状態を経由し、協奏反応で進行する。この反応は上記二つの反応とは異なり、福井謙一によって提唱されたフロンティア起動理論^{5.8)}やウッドワード・ホフマン則^{5.9)}などによって説明でき、 π 電子系を含む複数の結合が、環状の遷移状態を経て、生成物が生じる反応である。この反応機構に関して簡潔に説明するのは非常に困難であるので、Ref.5.7 を参照していただきたい。ただし、ここではその反応の考え方を簡単に説明する。

ペリ環状反応では分子軌道の基底状態における HOMO と LUMO の状態が反応を大きく左右する。熱反応では電子は励起されず基底状態に収まっているので HOMO の電子軌道を考慮すればよい。光反応では、光によって電子が励起され、HOMO から LUMO への 1 電子遷移が生じるため LUMO の電子軌道が重要となってくる。それぞれの反応において、反応に関わる部分の電子軌道の対称性が重要であり、それが一致していれば反応が進行し、一致していなければ反応は進行しない。

5.2.3 反応の促進

以上によって簡単に化学反応について説明を行った。また、5.2.1 項では活性化エネルギーを下げれば反応が促進されることについても説明した。ではどのようにすれば活性化エネルギーを下げる事が出来るであろうか。表 5.5 に化学反応を促進させるために用いられる一般的な手段を記載する。

表 5.5 化学反応促進因子とその手段

反応の促進因子	手段
分子の運動量を上げる 分子の衝突頻度を上げる 活性化エネルギーを下げる	温度 濃度、圧力、密度 触媒、溶媒、雰囲気

これによれば触媒や溶媒、雰囲気を変化させることによってその活性化エネルギーを下げるという手段が執られている。これは、触媒や溶媒、雰囲気を変えることによって、反応に関わってくる分子やイオンやラジカルや中間体といったものの安定性を変化させられるからである。

例えば、前項で取り上げた求核置換反応を例に取り上げてみると、 S_N1 反応では図 5.10 に示すように、途中で中間体が存在する。この中間体は反応物である基質からカチオンが脱離したアニオンであるが、分子は電子的に安定な状態で存在を保ちたいため、基質からこのイオン対中間体（アニオン）への変化は起こりにくい工程である。そのためこの段階に反応律速が存在するわけである。ここで、このイオン対中間体を安定に存在させることが出来る状態であれば反応が進行しやすくなる。つまり、このカチオンもアニオンも安定化出来るような雰囲気を作り出すことができれば、この S_N1 反応を大きく推進することが可能となる。溶媒であれば、誘電率（つまり極性）が大きく、水酸基のように陽性と陰性に大きく分極した官能基を有した溶媒で、水やアルコール、酢酸、蟻酸などのプロトン性極性溶媒が該当する。

また、 S_N2 反応では図 5.11 に示すように、負電荷をもった求核剤が中性基質と反応し遷移状態に至る。遷移状態では電荷が分散しているため、 S_N1 反応でのイオン対中間体がプロトン性極性溶媒によって安定化するようなことは見込めない。それどころか、負電荷をもった求核剤がプロトン性極性溶媒によって安定化してしまう。この S_N2 反応では、求核剤の求核性を向上させる溶媒があればその反応活性化エネルギーを下げる事が出来る。これに適した溶媒としては、無極性溶媒もそうであるが、非プロトン性極性溶媒の方が、（求核剤の対イオンである）反応に寄与しないカチオンのみを安定化させることができるため、 S_N2 反応における活性化エネルギーを下げるのに最も適した溶媒であると言える。

極性反応ではその多くが中間体を経る反応であるか、遷移状態しか通らない反応のどちらかであるため全ての反応でこのような状況が適応できる。つまり、イオン対中間体を経る反応であればその中間体を安定化させるために極性溶媒を用いることによって、遷移状態しか通らない反応であれば反応因子の安定性を下げるため無極性溶媒や非プロトン性極性溶媒を用いた方が、反応の活性化エネルギーを下げる事が出来るということが分かる。

一方で、ラジカル反応では、通常ラジカル種が電荷的に中性であるので、溶媒の影響は受けにくい。つまり、極性反応に比べて溶媒の効果は少ない。また、反応部位が電荷的に中性で、反応の前後の結合解離エネルギーの相違が反応の駆動力となるため、結合の強いカルボニル基、エステル基、アミノ基、水酸基等の官能基には影響を与えることはない。ただし、

酸素分子やガルビノキシルラジカルのようなラジカル捕捉剤の添加により反応が阻害されることはある。

また、ペリ環状反応は、一段階反応で1つの環状の遷移状態を経由し協奏反応で進行するため、中間体が存在しなく、極性溶媒の影響を受けず、ラジカル捕捉剤にも影響されない。その一方で分子の立体特異に依存する。

これらの特徴を捉えて反応の進行度合いを計測することで、それぞれの反応がどのような反応系によって起こっているのか定量的に捉えることが出来、反応メカニズムの解明につながる。

5.3節 反応メカニズムの解明

これまでの実験と化学反応の振る舞いをふまえて、また、ミストの特異性を活かし、ミスト CVD 法を用いて酢酸亜鉛(ZnAc_2)から酸化亜鉛(ZnO)薄膜を成長する時の反応メカニズムを解明しようと思う。

5.3.1 ミスト法の特徴

さて、5.2.3 項によって化学反応を行うに当たって、その溶媒や雰囲気調整することがその反応活性化エネルギーを低下させることにつながり、反応を促進できることがわかる。これは CVD のような反応にとっては無視できない現象である。ところでミスト法では、原料ミストを噴霧してキャリアガスを用いて反応路に搬送するわけであるが、そのときキャリアガス(約 10^{-1} mol/min)と噴霧溶媒(約 10^{-1} mol/min)の量はほぼ同程度であり、反応雰囲気に溶媒は大きく影響を与えていることが分かる。一般に他の気相反応系では反応場の雰囲気を調整するためには、 N_2 , O_2 , H_2 , Air, H_2O , HCl , NH_3 , He, Ne, Ar 等のガス種を用いないと行うことができない。つまり、溶媒によってその雰囲気を調整できるということは、ミスト法だけの興味的な特徴であると言っても過言ではない。しかも溶媒はガスと比較して非常に多く存在するため、ガス種しか用いない他の成長手法よりも遙かにその反応場の雰囲気調整の自由度が高いので、ミスト法の新たな可能性として注目すべき点である。



図 5.13 噴霧した原料が漂う様子

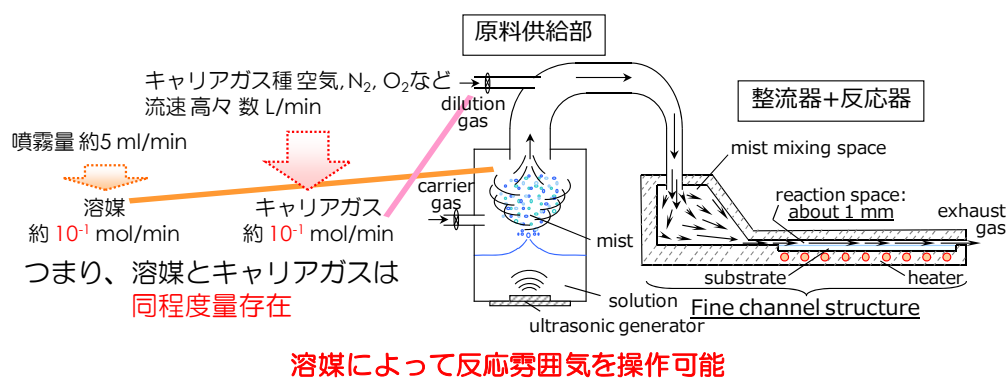


図 5.14 ミスト法の 3 つ目の特徴

5.3.2 溶媒の選定

ミスト CVD 法において溶媒による雰囲気調整による反応活性化エネルギーの変化を調べるため、アレニウスプロットをとった。ここで、溶媒を選定するに当たって ZnAc_2 が溶ける溶媒でなければならない。また、2.4 MHz の超音波によって原料溶液が噴霧しなければ意味がない。様々な実験をふまえたところ表 5.6 の 3 列目に示した溶媒が適応しているが、今回は時間の都合上、水、メタノール、アセトンをそれぞれ溶媒として用い、石英基板上に表 5.7 の条件のもと、 ZnO 薄膜を成長した。

表 5.6 溶媒の選定

様々な溶媒	ZnAc_2 が溶ける溶媒	超音波で噴霧する溶媒
H_2O	H_2O	H_2O
Methanol	Methanol	Methanol
Ethanol	Ethanol	Acetone
1-propanole	1-propanole	Acetic acid
2-propanole	2-propanole	Methyl acetate
Acetone	Acetone	Toluene
Acetic acid	Acetic acid	.
Acetylacetone	Methyl acetate	.
Methyl acetate	Toluene	.
Ethyl acetate	.	.
Toluene	.	.
Pentane	.	.
Hexane	.	.
Acetonitrile	.	.
Ethyl acetoacetate	.	.
.	.	.
.	.	.

図 5.15 にそれぞれの溶媒におけるアレニウスプロットを、表 5.8 にそのときの活性化エネルギーの値を示す。ここでは、高温において、原料供給律速や溶媒の燃焼などにより膜厚の急激な変化が起こることを考慮に入れた。この実験結果よりファインチャネル方式のミスト CVD 法で ZnO 薄膜を成長すると、表 5.6 の実験条件下では明らかに溶媒の種類によって反

表 5.7 反応活性化エネルギーを求めるための実験条件

Zinc source	: ZnAc ₂ 99.9 % *1
Concentration	: 0.0200 mol/L
Growth temperature	: From 300 to 800 °C *2
Growth time	: 20 min
Carrier gas flow rate	: 2.5 L/min
Dilution gas flow rate	: 2.5 L/min

*1 from Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

*2 at the intervals of 100 °C

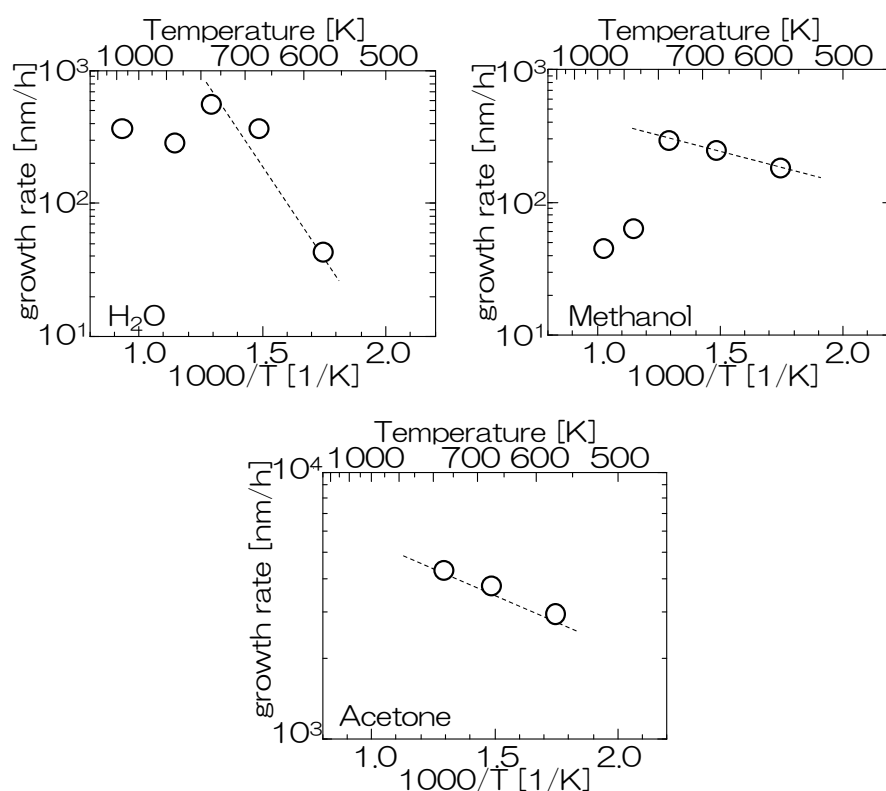


図 5.15 溶媒の種類と ZnO 薄膜成長速度の関係

表 5.8 ZnO 薄膜成長時における
溶媒の種類と活性化エネルギー

	比誘電率 [-]	Ea [kJ/mol]
H ₂ O:	80.4	48.4
Methanol:	33	8.9
Acetone:	21	7.0

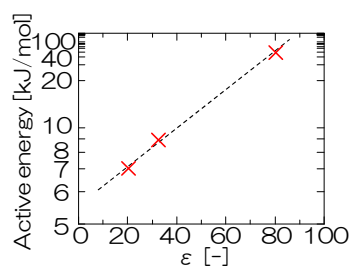


図 5.16 活性化エネルギーと誘電率の関係

応の活性化エネルギーが変化することが分かる。さらに、溶媒の誘電率が低くなるとそれだけ活性化エネルギーも減少することより何らかの相関性を持っていることが分かる。活性化エネルギーに対する誘電率の関係を図 5.16 にプロットした。これによれば活性化エネルギーは溶媒の誘電率に反比例していることが分かる。

以上をふまえると本実験の条件下における ZnO 薄膜の成長は誘電率の低い溶媒を用いた方が活性化エネルギーを低くできるため、2 分子反応系である可能性が高く、イオン対中間体が存在しない反応系であるように見える。

5.3.3 ファインチャネル中における酢酸亜鉛の反応

ところで、一般に ZnAc_2 から ZnO への反応は式 Basic Zinc Acetate (BZA) なる Zn の 4 量体を経るといわれる反応過程で進行すると言われている^{5,10-13)}。BZA は別名 Zinc oxyacetate とも言われ、Beryllium oxyacetate と同類の化合物である^{5,14-17)}。

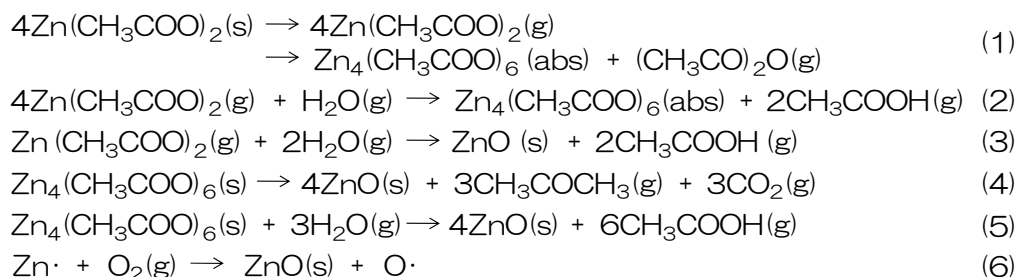
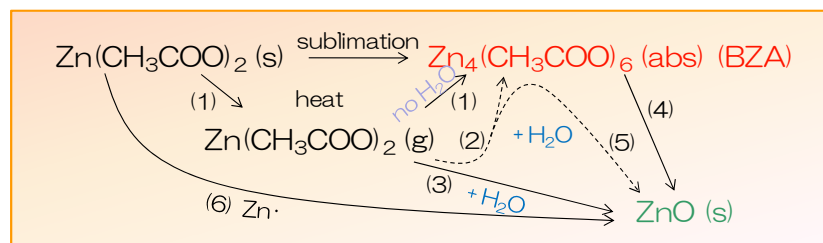


図 5.17 ZnAc_2 から ZnO への反応経路

この反応系は一般に 400 °C 以下の真空中で起こり、水分などがあると BZA とならずに ZnAc_2 から直接 ZnO に変化する(図 5.17 中式(3))と言われている^{5,18,19)}。本実験では、大気圧雰囲気下かつ水蒸気雰囲気下での成長であるため、BZA の生成はほぼ期待できず、 ZnAc_2 から直接 ZnO へ変化しているものと考えることが出来る。一方で、ファインチャネル方式のミスト CVD 法で単結晶 ZnO 薄膜を成長には、600~800 °C もの高温状態での操作が必要であり、このような温度領域での反応では、ラジカル反応が支配的であると考えられる。ところが、5.3.2 項の実験結果からは、溶媒の種類にその反応の活性化エネルギーが依存しているようであるので、この反応はラジカル反応でもないと考えられる。

おそらくこれは 3.3.1 項で考えたファインチャネル中でのミストの蒸発時間に、大きく依存しているものと見なせる。周囲のガスは高温に達しても、溶媒と反応原料の混合液であるミスト自体は徐々に加熱され、周囲から徐々に蒸散が行われる。そのゆっくりとした蒸散過程では原料の他に溶媒が浮遊しており、それらの相互間の影響は無視できないものと考えら

れる。

これらの事実が正しいと仮定すると、ファインチャネル方式のミスト CVD 法を用いてより高品質な膜を成長するには、周辺雰囲気进行操作することで比較的容易に達成できると考えられる。

5.4節 まとめ

本章では、前章におけるファインチャネル方式のミスト CVD 法を用いた、高温での ZnO 薄膜の成長実験を通して得られた知見をもとに、更に高品質で配向性の整った ZnO 薄膜を成長するためにはどのようにすれば良いのかについて研究した。その結果バッファ層を導入してない条件下で非常に配向性の整った ZnO 薄膜の成長に成功した。

また、これらの実験を通して、反応工学の観点からその反応プロセスを検討したところ、雰囲気进行操作することでその反応活性化エネルギーを上げることが出来、600～700 °C という比較的低温でも、これまで得ることの出来た単結晶 ZnO 薄膜以上に配向性の整った薄膜の成長に成功した。この雰囲気操作は、原料を噴霧して反応空間に直接運び込むミスト CVD 法の得意とするところであり、ガスだけでなく溶媒によっても操作することが出来るという利点を有することに気がついた。さらに、この雰囲気操作を利用し、より高品質な ZnO 薄膜を成長しようと試みたところ、その溶媒の誘電率によって反応の活性化エネルギーが依存していることが分かり、これからさらなる高品質 ZnO 薄膜の成長の指標となるであろうと思われる。

参考文献

- 5.1) 堀内 俊寿, 松重 和美, 「エネルギー分散型斜入射 X 線分光計の開発と薄膜評価への応用」, 応用物理, Vol.66 (1997) pp.974-978.
- 5.2) 解良 聡, 上野 信雄, 「有機薄膜界面の電子状態:現状と課題」, 応用物理, Vol.72 (2003) pp.1260-1267.
- 5.3) Kouichi Hayashi, Kenji Ishida, Toshihisa Horiuchi, and Kazumi Matsushige, "In-Situ X-Ray Observation of Molecular Structure in Organic Thin Films during Evaporation Process by Total Reflection In-Plane X-Ray Diffractometer", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.31 (1992) pp.4081-4085.
- 5.4) 河東田 隆, 「半導体評価技術」, 産業図書, (1989).
- 5.5) A. van Dijken, E. A. Meulen Kamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, "Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects", Journal of Luminescence, Vol.90 (2000) pp.123-128.
- 5.6) Thomas G. Pedersen, "Quantum size effects in ZnO nanowires", phys. stat. sol. (c), Vol.2 (2005) pp.4026-4030.
- 5.7) 東郷 秀雄, 「有機反応の仕組みと考え方」, 講談社サイエンティフィック, (2002).
- 5.8) Kenichi Fukui, Teijiro Yonezawa, Chikayoshi Nagata, and Haruo Shingu, "Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic, and Other Conjugated Molecules", J. Chem. Phys., Vol.22 (1954) pp.1433-1442.
- 5.9) R.B. Woodward and Roald Hoffmann, "Stereochemistry of Electrocyclic Reactions", J. Am. Chem. Soc., Vol.87 (1965) pp.395-397.
- 5.10) H.G. McAdie, "The pyrosynthesis of strontium zincate", J. inorg. nucl. Chem., Vol.28 (1966) pp.2801-2809.
- 5.11) O.F.Z. Khan and P. O'Brien, "On the use of zinc acetate as a novel precursor for the deposition of ZnO by low-pressure metal-organic chemical vapour deposition", Thin Solid Films, Vol.173 (1989) pp.95-97.
- 5.12) A.K. Gyani, O.F.Z. Khan, P.O'Brien, and D.S. Urch, "On the use of basic zinc

acetate $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ as a novel precursor for the deposition of ZnO by low-pressure metallo organic chemical vapour deposition: their characterization by low energy electron induced X-ray emission spectroscopy", *Thin Solid Films.*, Vol.182 (1989) pp.L1-L3.

- 5.13) H. Morioka, H. Tagaya, J.-I. Kadokawa, and K. Chiba, "Studies on layered basic zinc acetate", *J. Mater. Sei. Lett.*, Vol.18 (1999) pp.995-998.
- 5.14) H. Koyama and Y. Saito, "The crystal structure of zinc oxyacetate, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ ", *Bull. Chem. Soc. Japan*, Vol.27 (1954) pp.112-114.
- 5.15) J. Charalambous, R.G. Copperthwaite, S.W. Jeffs and D.E. Shaw, "Mass spectra of tetracobalt(II) and tetrazinc(II) μ_4 -oxo-hexa- μ -carboxylates (basic cobalt and zinc carboxylates)", *Inorganica Chimica Acta*, Vol.14 (1975) pp.53-58.
- 5.16) Abdul Waheed, Richard A. Jones, Jeffrey McCarty, and Xiaoping Yang,, "Synthesis and structure of $\text{Zn}_7(\mu_4\text{-O})_2(\text{OAc})_{10}(\text{Pz})_2$ (OAc = acetate; Pz = pyrazine)", *Dalton Trans.*, (2004) pp.3840-3841.
- 5.17) M.K. Johnson, D.B. Powell and R.D. Cannon, "Vibrational spectra of carboxylato complexes-II. Some oxo-tetranuclear complexes", *Spectrochimica Acta A*, Vol.38 (1982) pp.125-131.
- 5.18) G. L. Mar, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb, "Factors influencing the chemical vapor deposition of oriented ZnO films using zinc acetate", *Chem. Mater.*, Vol.7 (1995) pp.1890-1896.
- 5.19) F. Paraguay D., W. Estrada L., D. R. Acosta N., E. Andrade, and M. Miki-Yoshida, "Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, Vol.350 (1999) pp.192-202.

第6章

透明導電膜としての ZnO

本章では、安価で安全な原料をもとに非真空プロセスで成膜できる経済性に優れ環境負荷の少ないミスト CVD 法を用いて成長した、ZnO 透明導電膜を実用化させるため、ドーピングを行った実験結果に関して述べる。

6.1節 成長装置

これまで行ってきた実験により、実用化のためにより適した装置を開発した。その概要を図 6.1 に示す。今回作製した装置はファインチャネル方式を利用した装置であり、30 mm 角基板に対して均一な膜を成長することが出来る。原料ミスト供給部には大学技術回生舎製噴霧器(図 6.2)を用いている。

本研究は本装置を用いて実用的な ZnO 透明導電膜を成長することが目的である。実用化のためには様々な障害が待ち受けている。特に大きな障害は大面積化や導電率の向上などである。これまでその実証や検証、改善のために、様々な実験を行ってきた。本章では導電率の向上を目標としてドーピング実験を行った結果について記述する。

6.2節 Al ドープ ZnO 薄膜の評価

ミスト CVD 法を用いた ZnO 薄膜へのドーピングは、これまで本研究室で ZnO 薄膜の低抵抗化に関する実験を行ってきており、ある条件下で成長すると最も抵抗値を下げられることが判明している。ドーピングに関しても、Al や Ga などの含有量によって抵抗値を最も下げられるための最適値が存在していることがわかっている^{3,4)}。これらの実験結果をふまえ、温度を 500 °C 一定、Al をドーピング材料とし、原料中 Al 濃度を 0~9 %の間で変化させ、その透過率、結晶性、表面形態、電気特性の変化を調べた。表 6.1 に実験条件を示す。また本章では、これ以降 Al をドーパントとして成長した ZnO 薄膜を AZO 薄膜と呼ぶこととする。また、化学的に成長を行ったとき必ずしも薄膜中に存在する原子の組成比はその原料の組成比に単純比例するとは限らないので、原料における組成比をもってその濃度を表現することとする。つまり、今回議論する AZO 薄膜では、ドーパントである Al の原料中濃度を Al 濃度と定義する。

図 6.3 にこの実験条件で成長した AZO 薄膜の透過率測定結果をのせる。透過率測定には島津製作所社製 UV-1700 を用いた。比較のために基板であるソーダガラスの透過率曲線は点線で表しており、それぞれの AZO 薄膜の透過率は基板をリファレンスとして AZO 薄膜のみの結果を示した。また、表 6.2 に光干渉膜厚測定器を用いて測定した成長膜の膜厚と、分光光度計を用いて測定した透過率の結果の中で代表的なエネルギー準位における透過率を示す。

膜厚測定には K・MAC 社製 SpectraThick 2000 を用い、代表的な ZnO の屈折率および誘電率、消衰係数を用いて計算を行っている。そのため、厳密には AZO 薄膜の膜厚は異なる可能性があるが、それほど大きな誤差は生じないものであると考え、ここではその値を採用した。

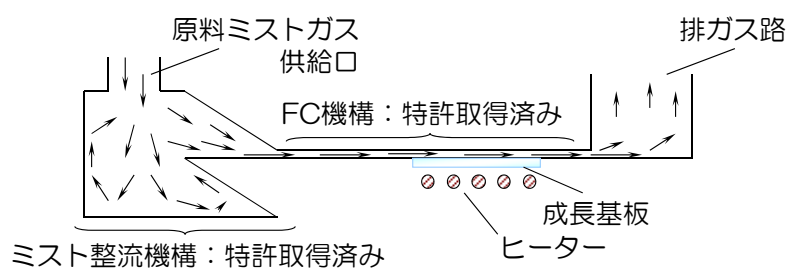


図 6.1 本実験で用いたファインチャンネル構造ミスト CVD 装置概略図

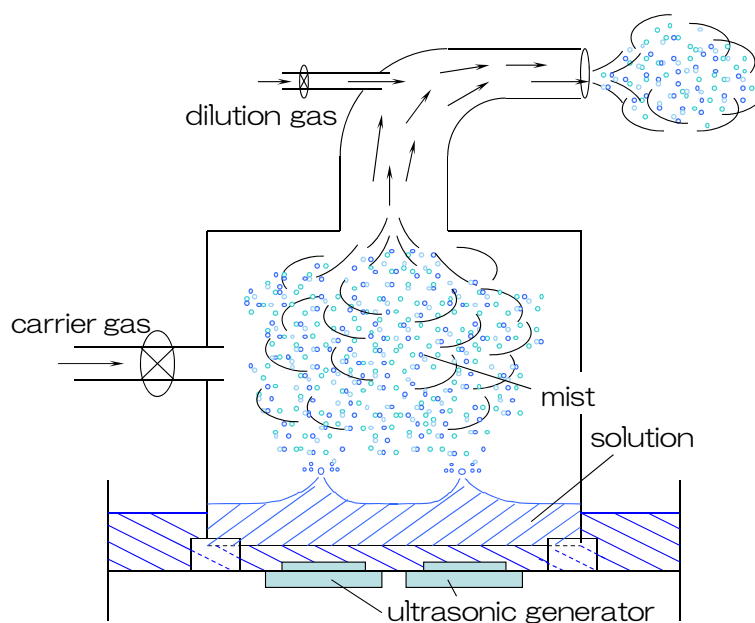


図 6.2 大学技術回生舎設計超音波噴霧器概略図

表 6.1 ZnO 薄膜へのドーピング実験条件

Zinc source	: ZnAc ₂ 98.0 % *1
Solvent 1	: Methanol 90 ml *2
Solvent 2	: H ₂ O 10 ml *3
Concentration	: 0.050 mol/L
Growth temperature	: 500 °C
Growth time	: 10 min
Substrate	: Soda-glass *4
Carrier gas (flow rate)	: Ar (1 L/min)
Dilution gas (flow rate)	: Ar (2 L/min)
Dopant source	: Al(acac) ₃ *4
Dopant concentration	: 0, 1, 3, 5, 7, 9 %

*1 Zinc acetic acid dehydrate (ZnAc₂) from Aldrich

*2 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.;
the purity is over 99 %

*3 Ion-exchange purified water from TRUSCO

*4 15×15 mm²: mitorika Glass Co. Ltd.

*5 Aluminum Acetylacetonate, nacalai tesque

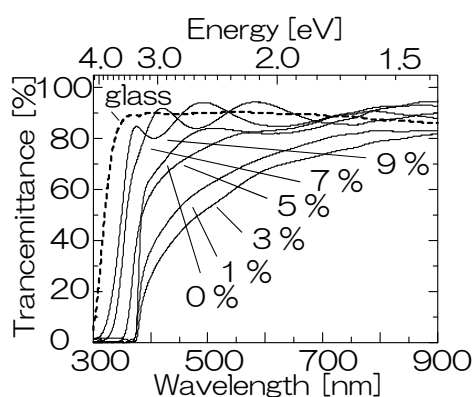


図 6.3 AZO 薄膜の透過率測定結果
点線は基板の透過率曲線 リファレンス：基板

表 6.2 AZO 薄膜の膜厚と、代表準位における透過率

Al concentration [%]	: 0	1	3	5	7	9
Film thickness [nm]	: 265	395	383	464	307	254
1.5 eV (827 nm) [%]	: 92.5	79.6	82.8	89.8	87.7	92.6
2.0 eV (620 nm) [%]	: 82.0	69.3	74.3	83.4	92.5	84.9
2.5 eV (496 nm) [%]	: 83.8	51.9	61.0	76.4	84.8	94.2

まず、Al 濃度 0 % のドーピングを行っていないサンプルに注目すると、90 % 前後の透過率を示し、可視光領域では光干渉なども見える程、光学的に均質な薄膜を成長できていることが分かる。この結果はこの装置を用いても、これまで我々の研究室においてミスト CVD 法で成長してきた ZnO 薄膜と同等質の薄膜の成長に成功しているといえ、本研究を通して築き上げてきたミスト法に対する理論の実証及びその汎用性の高さを示す結果と言える。このことより、今回新しく拵えた装置を用いて成長した ZnO 薄膜も、これまでと同様に評価できると考えられる。

さて、Al 濃度を変化させて成長した AZO 薄膜の透過率曲線を見ると、Al を少しドーピングした AZO 薄膜の透過率は Al 濃度の増加に従い悪くなる傾向が見られるが、Al 濃度が 5 % を超えたあたりからその透過率は徐々に回復し、7, 9 % では、ZnO 薄膜よりも良い透過性を示した。本サンプルの膜厚は比較的一定であるので、このように透過率の値がドーピング材料である Al の濃度によって変化しているのは、表面モフォロジーの影響と電子密度の量による Burnstein-Moss 効果^{6.1-3)}などが影響しているのではないかと考えられる。そこで、図 6.4 に透過率から換算した吸収係数のグラフを載せる。

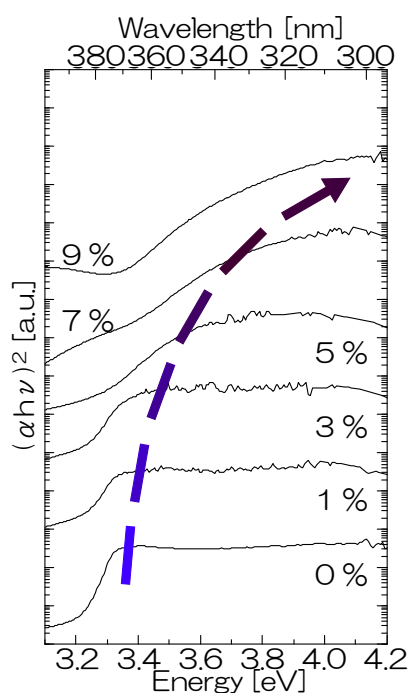


図 6.4 AZO 薄膜中の Al ドーピング量と吸収係数の関係
図中の矢印はバンド端の推移を示している。

この AZO 薄膜は 300 nm(4.2 eV)位に吸収端のあるソーダガラスを用いているため、それ程明確な結果ではないが、Al をドーピングすることによって薄膜のバンド端が単調もしくは 1～3 % あたりで最小値を経由して高エネルギー側へシフトしている様子が観られる。

次に Al 濃度を変えた AZO 薄膜の電気特性に関して調べてみた。その結果を図 6.5 に示す。

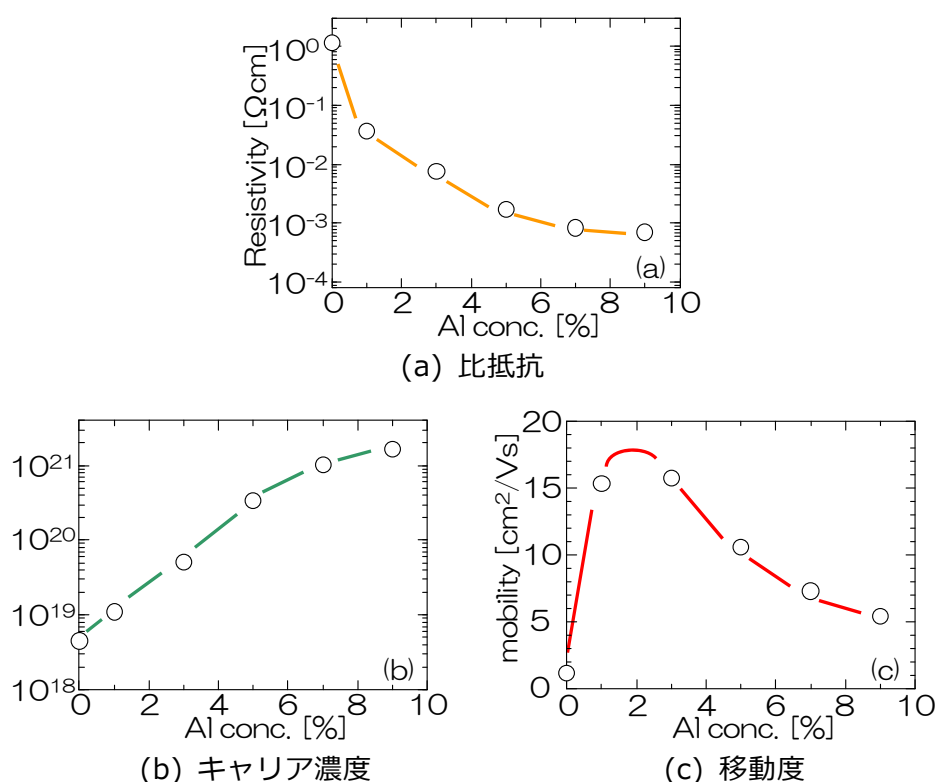


図 6.5 AZO 薄膜の Al ドーピング量と電気特性

本実験で成長した AZO 薄膜は、原料中の Al 濃度の増加に伴いキャリア濃度の上昇傾向が見られ、Al がドナーとして ZnO 薄膜中にドーピングされていることが分かる。一方、移動度はドーピングしていない膜よりも少し Al を加えた方が良くなっていることが分かる。また比抵抗のグラフから、表 6.1 の実験条件では Al 原料濃度が 9 % 前後で最も抵抗値が良くなる傾向が見られ、その値は $6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ とこれまで報告されている AZO 薄膜(Apx.3)と比べても劣らない比抵抗値の透明導電膜を得ることに成功した。

ところで、電子密度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度を超え出すと Burnstein-Moss 効果が顕著に表れてくる。Burnstein-Moss 効果とは、電子密度があまりにも大きくなると、電子がその準位にとどまることが出来ずあふれ出し、伝導帯の低い準位を埋めていき、そのため、それよりも高い準位にしか新たな電子ははいることが出来ずバンドギャップが広がっているように見える効果である。図 6.6 に Burnstein-Moss 効果の様子を模式的に表した^{6.4)}。

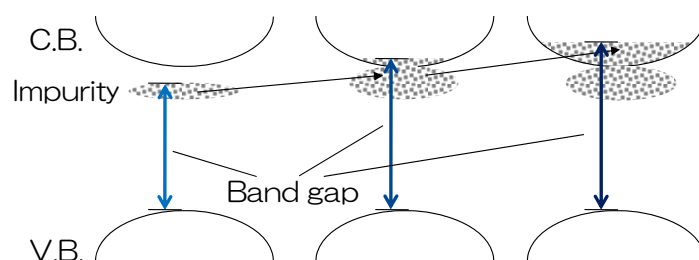


図 6.6 Burnstein-Moss 効果の模式図

電子密度が増えるとドナー準位を占めていた電子が溢れ出し、伝導帯へ取り込まれる。

この時、電子密度とエネルギーシフトの関係は

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar}{2m_{eh}^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (6.1)$$

で表される。 m_{eh} は AZO におけるホールと電子間の有効質量であり、 n_e は電子密度である。この式を用いて本実験で成長した AZO 薄膜のバンドギャップシフトを計算した^{6.5-15)}。その結果を図 6.7 に“x”にてプロットした。この時、 $m_{eh} = 0.5m_0$ とし、またドーピングを行っていないとき、つまり Al 濃度が 0 %の時の ZnO 薄膜の吸収端を 3.31 eV として計算を行った。

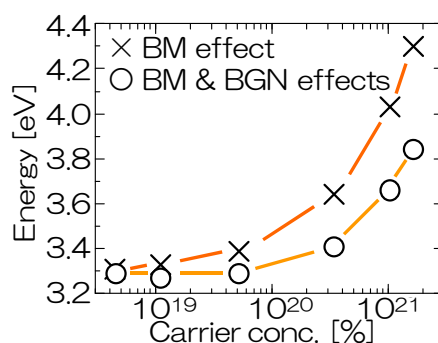


図 6.7 AZO 薄膜中の電子濃度と Burnstein-Moss 効果

ところが、このプロットと図 6.4 を比較してみると、吸収端から推測できるバンドギャップの推移よりもかなり大きめの値になることがわかる。これはキャリア間に Band Gap Narrowing (BGN)効果が反映されるからであると考えられる^{6.16)}。BGN 効果は

$$\Delta E_g^{BGN} = A n_e^{1/3} + B n_e^{1/4} + C n_e^{1/2} \quad (6.2)$$

で表され A,B,C はそれぞれ多数キャリアの交換エネルギー、少数キャリアの相関エネルギー、キャリアーイオン間の相互間エネルギーから求められる係数であり、ここでは表 6.3 の値を参考に計算し、図 6.7 に“o”にてプロットした。この結果は今回成長した膜の吸収端の推移を非常によく表している。AZO 薄膜中の電子濃度の変化に伴い、これらの効果が現れることが確認された。

表 6.3 BGM 効果の各係数値

A [eVcm]	B [eVcm ^{3/4}]	C [eVcm ^{3/2}]
1.89×10 ⁻⁸	1.27×10 ⁻⁷	7.38×10 ⁻¹²

一方 Al のドーピング量によって表面形態がどのように変化するかを調べるため、FE-SEM を用いてそれぞれの AZO 薄膜の表面像を観測した。その結果を図 6.8 に示す。こ

の図から、Al の混入量に従い表面の形態が変化していることが分かる。Al のドーピング量が 5 % まででは、AZO 薄膜表面に粒が見られ、濃度に比例してその数が増えることが分かる。Al のドーピング量が 7 % を超えるとその粒はとたんに消滅し、Al 非ドーピングの ZnO 薄膜よりも目の細かい結晶粒が成長している様子が分かる。このように原料中の Al 濃度を変えていくことによって表面の状態が変化していることから結晶配向性も変化していることが考えられる。そこで、それぞれの AZO 薄膜の X 線回折を調べた。その結果を図 6.9 に示す。

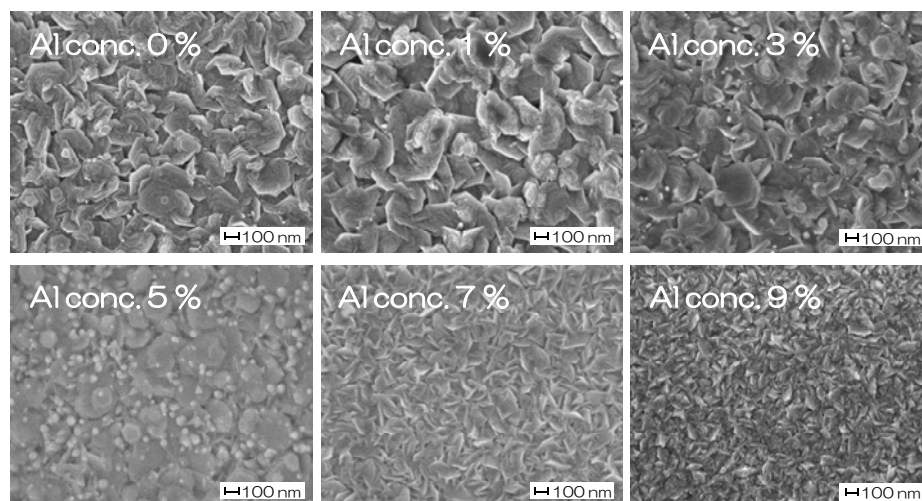


図 6.8 AZO 薄膜の Al ドーピング量と表面画像(SEM)

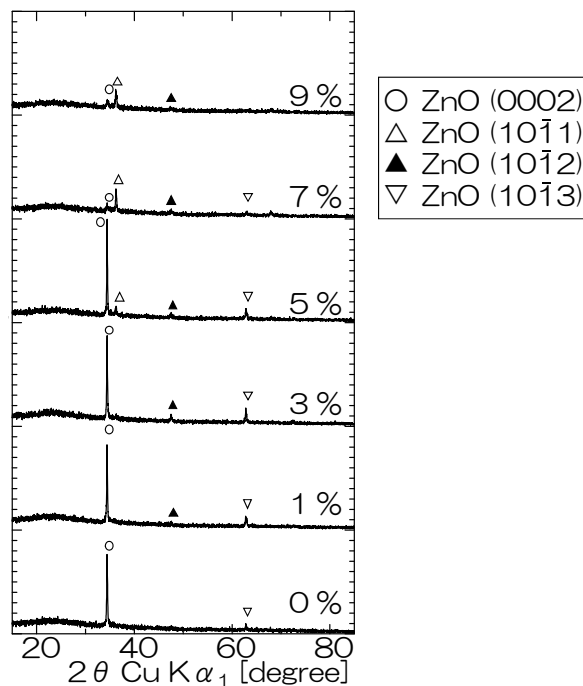


図 6.9 AZO 薄膜の Al ドーピング量と X 線回折測定結果

XRD の測定結果より、ドーピングを行っていない ZnO 薄膜はピーク数が少なく ZnO(0002) 面への配向性が比較的強い結晶が成長しているが、ドーピング量を増やしていく毎に色々な配向面が出没し、多結晶化が進んでいることがわかる、さらにドーピング量を増やし Al 濃度を 7 %以上にすると、とたんにピーク強度が弱くなり、結晶がアモルファス化する傾向が見られる。

また、Al 濃度を変化させたときに見られる表面の粗さの変化に関して調べてみた。図 6.10 に AFM 像を、図 6.11 にその Al 濃度の変化に対する RMS 値を示す。

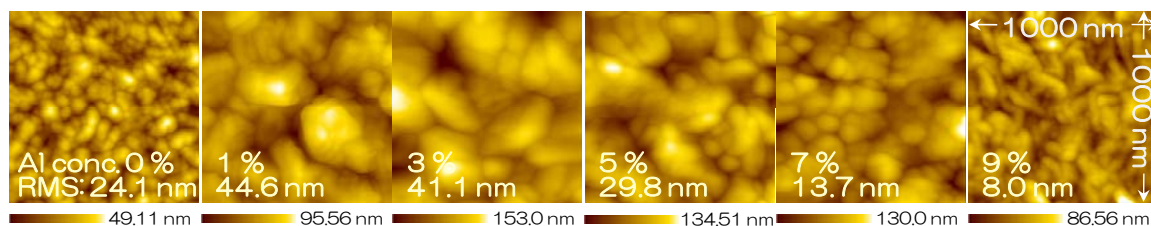


図 6.10 AZO 薄膜の Al ドーピング量と表面画像 (AFM)

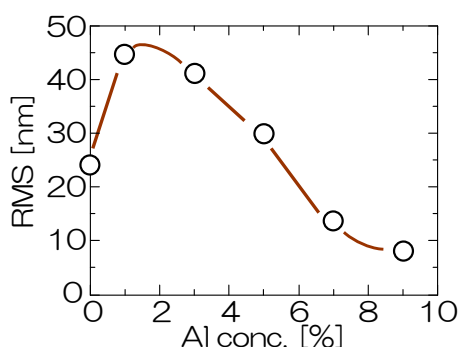


図 6.11 AZO 膜の Al ドーピング量と表面荒さの関係

Al 非ドーパの ZnO 薄膜に比べ、Al のドーピング量が 1~5 %の AZO 薄膜は表面荒さが悪くなる傾向を示しており、7 %を超えると良くなっていることがわかる。先の X 線回折でもこの領域を境に多結晶からアモルファス状への変動が見られたように、ドーピングを行うことによって結晶格子の緩和作用によって隣同士の結晶粒が結合しやすくなり、その結晶性を向上させているものと考えられる。

また、これらの結果より AZO 薄膜に対する Al のドーピング量が 1~5%の領域で透過率が悪くなっている原因は、その表面荒さが悪くなっているためであると考えられる。

最後に AZO 薄膜中に Al がどの程度ドーピングされているかに関して評価した。評価には Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)を利用し、図 6.12にその測定結果を示した。また、表 6.4 に不純物濃度を載せる。RBS は測定時間が限られているため今回は原料中 Al 濃度 1, 5, 9 %の 3 サンプルのみの測定結果を示した。

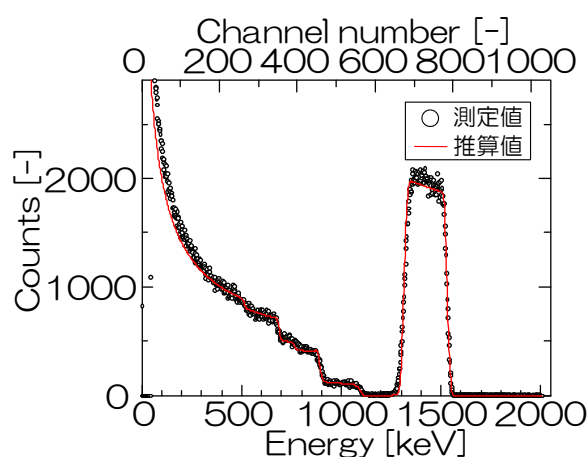


図 6.12 AZO 薄膜 (Al 濃度 9 %) の RBS 測定結果

表 6.4 RBS を用いて測定した AZO 薄膜中の Al 量と膜厚および表面荒さ

Al concentration [%]	:	1	5	9
[Al]/([Zn]+[Al]) [at.%]	:	0.77	2.37	6.69
Film thickness [nm]	:	391.5	429.2	278.4
Film roughness [nm]	:	103	101	48

この結果よりドーピング量は原料中 Al 濃度を増やすほど薄膜中に多くはいることが確認できた。しかしながら、単純比例でないこともわかる。これは CVD である限りそれぞれの原料の反応速度が大きく結晶成長に関わるためであり、たとえ原料の供給源が一緒でもそれぞれの原料種の反応速度に依存した含有率になるからである。また、膜厚に関しては光干渉膜厚測定器によって求めた値とほぼ等しく、本節で説明した結果の妥当性を示している。同様に表面荒さも Al の量が増えると減少している傾向が見られる。

一方で一般に PLD 等の非平衡系の反応によって成長した AZO 薄膜では、Al 含有量が数 % 前後で最も導電性のよい膜になるとされている (Apx.3.1)^{6.17,18)}。これをふまえると、本実験では原料に対して Al 濃度が 10 % 程度、RBS による膜内含有量 6.7 % の時、最も導電性が良い膜が成長しており、これまでの報告よりも少しばかり多めであるように思われる。この原因はよく分かっていないが、薄膜中に Al_2O_3 となって析出している可能性や、膜中に濃度分布が生じている可能性、非平衡系反応プロセスと平衡系反応プロセスの違いの現れによる可能性等が考えられる。今後の研究によってこれらを解明する必要があると思われる。

6.3節 まとめ

本章では、安価で安全な原料をもとに非真空プロセスで成膜できる経済性に優れ環境負荷の少ないミスト CVD 法を用いて成長した ZnO 透明導電膜の実用化に向け、これまでに行ってきた研究の結果をまとめ、考察を行った。その結果、Al ドーピングを行うことで比抵抗値 $6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ というこれまでに報告されている結果と同等の、非常に良い結果を得ることに

成功した。同時に、このドーピング実験を通して、その添加量に依存した電子密度の量の変化に対して膜質がどのように変化するのかに関して検討した。

また、本研究を通してミスト法に対する理論の実証及びその汎用性の高さを示すことが出来た。

参考文献

- 6.1) J.A. Sans, A.Segura, J.F. Sánchez-Royo, V. Barber, M.A. Hernández-Fenollosa, and B. Marí, "Correlation between optical and transport properties of Ga-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition", *Superlattices and Microstructures* Vol. 39 (2006) pp. 282–290.
- 6.2) E. Burstein, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb", *Phys. Rev.*, 93 (1954) pp. 632-633.
- 6.3) T. Moss, "Optical Properties of Semiconductors", Academic Press, New York, (1961).
- 6.4) 澤田 豊, 「透明導電膜の新展開Ⅱ」, シーエムシー出版, (2002).
- 6.5) H. Fujiwara and M. Kondo "Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In₂O₃:Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption", *PHYSICAL REVIEW B*, Vol.71 (2005)pp. 075109_1-10.
- 6.6) S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle, and I. Sieber, "Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO:Al films", *Thin Solid Films*, Vol.342 (1999) pp.167-173.
- 6.7) A.V. Singh, R.M. Mehra, A. Yoshida, and A. Wakahara, "Doping mechanism in aluminum doped zinc oxide films", *J. Appl. Phys.*, Vol.95 (2004) pp.3640-3643.
- 6.8) R. Clanget, "Ionized Impurity Scattering in Degenerate In₂O₃", *Appl. Phys.*, Vol.2 (1973) pp.247-256.
- 6.9) Y. Ohhata, F. Shinoki, and S. Yoshida, "Optical properties of r.f. reactive sputtered tin-doped In₂O₃ films", *Thin Solid Films*, Vol.59 (1979) pp.255-261.
- 6.10) T. Nagatomo, Y. Maruta, and O. Omoto, "Electrical and optical properties of vacuum-evaporated indium-tin oxide films with high electron mobility", *Thin Solid Films*, Vol.192 (1990) pp.17-25.
- 6.11) M. Chen, Z.L. Pei, X. Wang, Y.H. Yu, X.H. Liu, C. Sun, and L.S. Wen, "Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films", *J. Phys. D*, Vol.33 (2000) pp.2538-2548.

- 6.12) D.L. Young, T.J. Coutts, V.I. Kaydanov, A.S. Gilmore, and W.P. Mulligan, "Direct measurement of density-of-states effective mass and scattering parameter in transparent conducting oxides using second-order transport phenomena", J. Vac. Sci. Technol. A, vol.18 (2000) pp.2978-2985.
- 6.13) K. Ellmer, "Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit", J. Phys. D, vol.34 (2001) pp.3097-3108.
- 6.14) T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, and S. Takata, "Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band", J. Cryst. Growth, Vol.117 (1992) pp.370-374.
- 6.15) T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska, and E. Leja, "Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band", Thin Solid Films, Vol.174 (1989) pp.217-223.
- 6.16) J.G. Lu, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, and S. Fujita, "Carrier concentration induced band-gap shift in Al-doped $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ thin films", Appl. Phys. Lett., Vol.89 (2006) pp.262107.
- 6.17) T. Minami, S. Ida, T. Miyata, and Y. Minamino, "Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation", Thin Solid Films, Vol.445 (2003) pp.268-273.
- 6.18) M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, and M. Nawata, "Transparent conducting ZnO thin films prepared by XeCl excimer laser ablation", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.16, (1998) pp.669-673.

第7章

ミスト法を用いる各種応用技術

この章では、これまでミスト CVD 法の確立を目指し行ってきた様々な研究・実験・開発をふまえ、ZnO 薄膜以外への、ミスト法の応用技術に関して述べ、その大きなポテンシャルを示す。

7.1 節 ミスト CVD 法の応用

ミスト CVD 法は、第 1～3 章にも説明したように、スプレー法やインクジェットなどといった塗布法と同じように、真空を必要としない成長手法であり、大気圧中での成長が可能である。つまり金属酸化物薄膜や有機薄膜の成長にはとても適しているとも言える。本節では特に金属酸化物薄膜に注目し、ミスト CVD 法を用いて各種金属酸化物薄膜の成長を試みた。

7.1.1 各種酸化物薄膜の成長

4～6 章でも述べたように、ファインチャネル方式を利用したミスト CVD 法で、比較的均質で結晶性の良い ZnO 薄膜を作ることが簡単に出来、これまでの手法で大きな問題となっていた酸素空孔などによる深い準位などからの発光^{7.1,2)}がほとんど確認されない膜を作ることが出来る。これらのことを考えると、ファインチャネル方式を利用したミスト CVD 法は、金属酸化物薄膜の成長にとっても適していると言える。つまり、おそらくファインチャネル中に供給されたミストが、急激な温度変化によって加熱され蒸発することによって、局所的に分圧が高くなり、高圧の水蒸気が強力な酸素源として働いているためである。

そこで、この手法を利用して、様々な金属酸化物薄膜の成長を試みた。原料には酢酸系及びアセチルアセトナート系の金属化合物を用意、使用した。基板にはガラス基板を用いた。その結果、ZnO、MgO、CdO、Ga₂O₃、Al₂O₃、NiO、CuO 系^{7.3)}、TiO 系、SiO 系、CrO 系など様々な金属酸化物薄膜が成長した。また、それに伴って、ZnO と Mg 及び Cd との混晶である Zn_{1-x}Mg_xO^{7.4,5)}と Zn_{1-x}Cd_xO、Ga₂O₃ と Al 及び Cr との混晶である Ga_{2-2x}Al_{2x}O₃ と Ga_{2-2x}Cr_{2x}O₃ などの混晶薄膜の成長にも成功^{7.6)}している。図 7.1 にはガラス基板上に成長した MgO、Cu₂O、CdO 薄膜の X 線回折測定結果を示した。

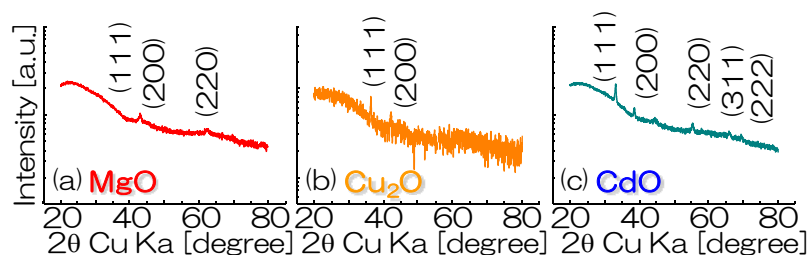


図 7.1 様々な金属酸化物薄膜の X 線回折測定結果

本節では、これらの薄膜の中で重要だと思われる材料についての結果を抜粋し、その特性について説明することとする。

7.1.2 MgO 薄膜

マグネシア(MgO)は、高融点を有し、塩基性スラグや熔融金属の浸食に強いことから、マグネシア／カーボン煉瓦として、粒状物が大量に使用されている。またその高い電気絶縁性と熱伝導性を活かして、シーズヒータの電気絶縁性充填材として広く用いられている。他にも緩下薬など医療薬品や歯磨き粉の研磨剤としても利用されている。一方、MgO のバルク基板は光学材料として一部使用されるにすぎなかったが、近年酸化物超伝導薄膜あるいは強誘電体薄膜などのエピタキシャル成長基板として使用されるようになってきた^{7.7)}。

MgO の成長法として、アーク溶融法^{7.8,9)}、火炎溶融法(Verneuil 法)^{7.10)}、フラックス法^{7.11,12)}、CVD 法^{7.13)}などがあり、工業規模での大型 MgO 単結晶は、アーク溶融法により製造されている。原料は海水や鹹水、製塩苦汁に石灰乳を反応させて得られる水酸化マグネシウムを高温で焼成した、高純度マグネシアクリンカが用いられる。

表 7.2 に MgO 単結晶の諸特性を示す^{7.14,15)}。

表 7.1 MgO の物性値

結晶構造	Rock-salt
格子定数	4.212 Å
融点	3050 ± 20 K
比熱	837 J/kg·K
比重	3.585 g/cm ³

MgO は NaCl 型の面心立方構造であり、格子定数は 4.212 Å である。{100}に完全劈開性を示す。室温～1000 °C の平均熱膨張係数は 14.9×10^{-6} と比較的大きい。これらの性質は、セラミックではフオルステライトやジルコニア、金属では鉄系材料に近い。熱伝導率も室温で 37 W/mK とセラミックスの中で比較的大きい。MgO 単結晶の光透過率は、300 nm – 8 μm の波長域で高い透過率を示し、フッ化カルシウム(CaF₂) : 130 nm – 8 μm について広い範囲の透過波長域を持つ物質である。また、空気中に放置すると空気中の水分や二酸化炭素などを吸収し、表面が変化する^{7.16-19)}と言う性質も見られる。MgO 薄膜は、このような特徴を有するため、誘電体保護膜や、反射防止膜、メモリ(MRAM)などに利用され、非常に重要な素材である。この MgO 薄膜をミスト法のような簡単な手法によって作れるのであれば、非常に効率的かつ生産性に富むこれまでと異なった成長手法として利用することが出来る。すでに、スプレー法では試されており、比較的質の良い膜の成長に成功している^{7.20)}。

そこで MgO 薄膜を、酢酸マグネシウムを超純水に溶解し、ガラス基板上にファインチャネル方式のミスト CVD 法を用いて成長を行った。図 7.2 に X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)による電子分光測定結果、図 7.3 に、XRD による X 線回折測定結果を載せる。

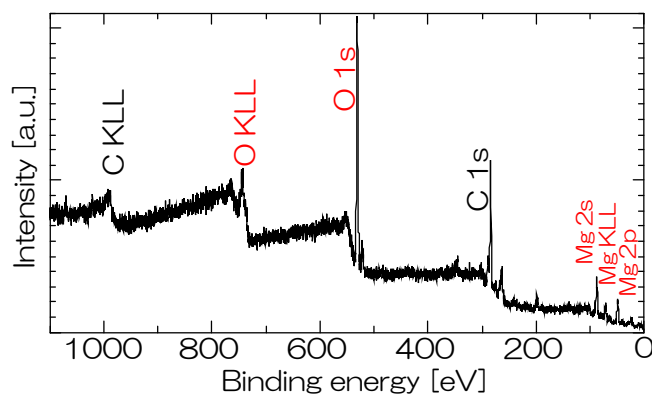


図 7.2 MgO 薄膜の XPS 測定結果

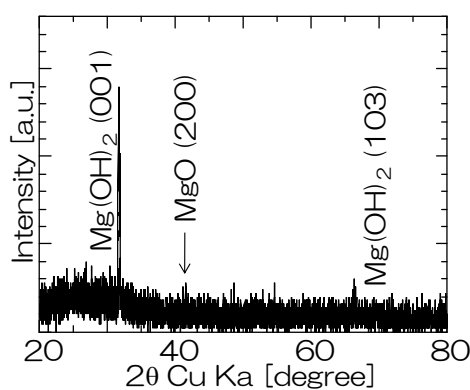


図 7.3 MgO 薄膜の X 線回折測定結果

XPS の結果より、表面上の C の析出をのぞけば、Mg と O のみで構成された膜が基板上に成長していることが分かる。また、XRD 測定結果より、大気中における水分の浸食を受けて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ などに変化をしているものの、 $\text{MgO}(200)$ 面からの回折ピークも確認され、ファインチャンネル方式を利用したミスト CVD 法を用いて、MgO 薄膜のガラス基板上への成長に成功していることが分かる。また、図 7.1 (a)には、成長後すぐに測定した MgO 薄膜の XRD 測定結果を記載してあるが、この図からは MgO 薄膜がしっかりと成長している様子がみられる。

7.1.3 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜

1 章や 4 章でも説明を行ったように ZnO 薄膜は、Mg や Cd との混晶や、電気陰性度の差が大きい O と Se もしくは S との置換によって生じる負のボーイングを利用することによって、バンドギャップを 1~8 eV の範囲でコントロールできる^{4,7)}。特に、ZnO 薄膜に対して Mg や Cd との混晶は、GaN 薄膜に対する In や Al の混晶よりも格子長変化が小さいため、歪みなどの影響が少なく^{7,21)} (図 7.4)、Mg の混晶によっても電気特性が ZnO 薄膜とそれほど変わらないという報告^{7,22)} (図 7.5)もある。

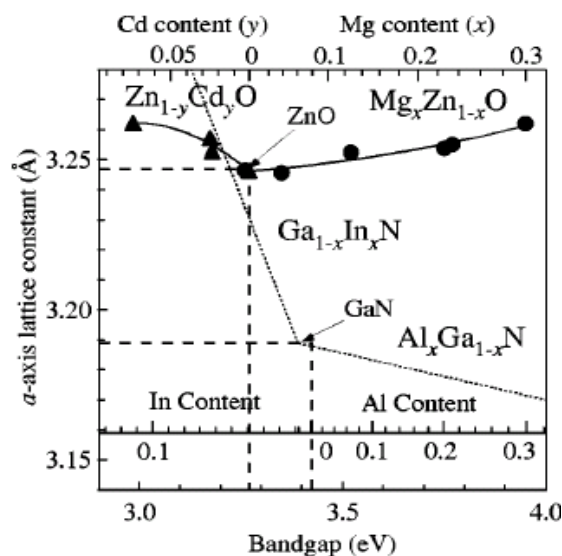


図 7.4 ZnO 系薄膜と GaN 系薄膜のバンドギャップと格子長の関係

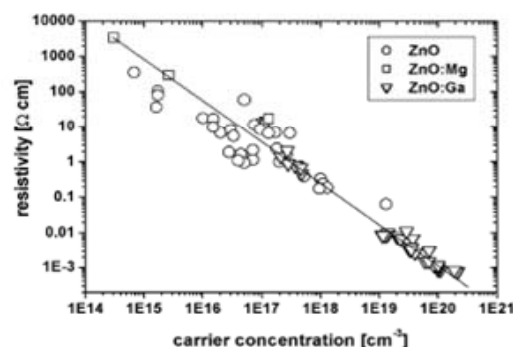


図 7.5 ZnO 系薄膜の電気特性

これらのことを考慮すると、ZnO 薄膜の混晶膜や O サイトの置換についての研究は非常に重要な課題である。前項で MgO 薄膜の成長に成功したことをふまえ、本項では、酢酸亜鉛及び酢酸マグネシウムを超純水に溶かした混合溶液を原料溶液とし、ファインチャンネル方式を利用したミスト CVD 法で、ZnO 薄膜に Mg を混晶させた ZnMgO 薄膜の成長を試みた。これらの混晶膜は多結晶となった。また、原料の混合割合によって Zn と Mg の混合比が変化し、そのバンドギャップが推移していくことが観測された^{7.4)}。同様に濃度を一定とし、成長温度を 400–550 °C と変化させ、成長を行った時もそのバンドギャップが変動した。このときの成長条件を表 7.2 に、XRD 測定結果を図 7.6、バンドギャップの推移と格子長の推移の関係を図 7.7 に示した。

表 7.2 ZnMgO 薄膜の成長条件

Zn source	: ZnAc ₂ 98.0 % ^{*1}
Mg source	: MgAc ₂ 98.0 % ^{*2}
Mixing rate	: 1:1
Solvent	: H ₂ O ^{*3}
Solution concentration	: 0.10 M
Carrier gas	: N ₂
Carrier gas flow rate	: 3.0 L/min
Substrate	: c-plane sapphire
Substrate temperature	: 400 - 550 °C
Growth time	: 20 min
Transducer frequency	: 2.4 MHz

*1 Zinc acetic acid dehydrate (ZnAc₂) from Aldrich

*2 Magnesium acetate tetrahydrate (MgAc₂) from Aldrich

*3 Ultra-purity deionized water ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$)

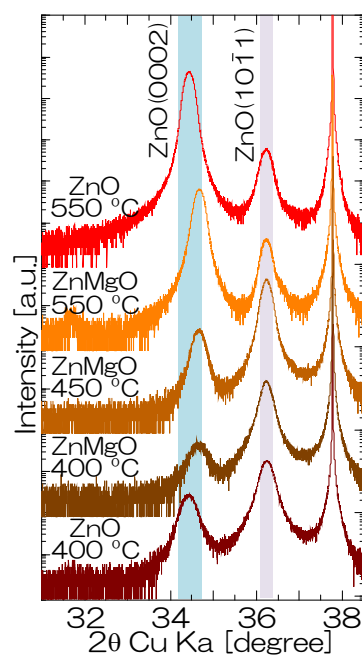


図 7.6 ZnO 及び ZnMgO 薄膜の成長温度に対する X 線回折測定結果

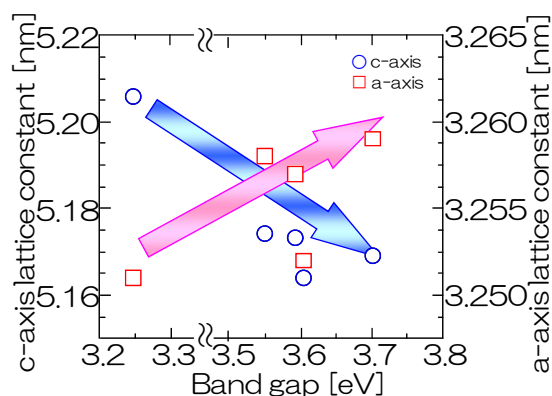


図 7.7 Mg の混合率に伴う ZnO 及び ZnMgO 薄膜のバンドギャップと格子長の推移

CVD では PVD の一般的な方法とは異なり、成長膜中の組成比はその原料濃度に単純には比例しない。これはそれぞれの原料によってその反応率が異なるからである。そこで、本実験が示すように Zn と Mg の原料濃度比が一緒であれ、温度によって成長膜中の Zn と Mg の混合比が異なるため、バンドギャップや格子長が伸びている様子が観測される。

このように、Mg 原料を単純に溶液中に混合することによって、Zn と Mg との混晶酸化物薄膜 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ がファインチャネル方式のミスト CVD で出来ることが分かった。また、その原料混合濃度や、成長温度を変えることでバンドギャップをシフトさせること(バンドギャップエンジニアリング)が可能であることを確認した。

7.1.4 Ga₂O₃ 薄膜

Ga₂O₃は4.7–5.2 eV^{7.23-25)}という比較的大きなバンドギャップをもち、250 nmまでの可視光及び紫外光をほとんど吸収しない透明半導体である。そのためこれから多くのアプリケーションが期待されており、特に深紫外領域でのディテクターや、3.3 eVにバンドがギャップを有するZnOとの混晶ZnGa₂O₄を用いた低電圧発光体の開発などが激しくなっている^{7.26-28)}。Ga₂O₃は α , β , γ , δ , ϵ の5つの結晶構造が存在し^{7.29)}、一般に安定的な結晶構造は β 型である。単射晶系12番目の空間群(C2/m)に属し、 β -gallia構造をしている。その格子定数は $a = 12.241 \text{ \AA}$, $b = 3.0371 \text{ \AA}$, $c = 5.7981 \text{ \AA}$, $\beta = 103.83^\circ$ である^{7.30)}。 β 型Ga₂O₃の単結晶基板はフローティング・ゾーン(Floating Zone: FZ)法を用いて作製されており、試験的な供給も行われている。そのため、今後Ga₂O₃を用いた製品が多数出てくることが期待できる。一方でGa₂O₃の薄膜は、石英、サファイア、Siなどの基板上にスプレー法、パルスレーザー堆積(Pulse Laser Deposition: PLD)法、ゾル・ゲル法、MBE法を用いて、成長されている。しかしこれらはGa₂O₃と結晶形態の違う基板上に成長をおこなっているためどうしても回転ドメインなどが出現してしまい、高品質な単結晶薄膜の成長には至っていない^{7.31)}。

そこで、これからのGa₂O₃薄膜の重要性を見込み、ミストCVD法でこの薄膜の成長を試みた。原料にガリウムアセチルアセトナート(Ga(C₅H₇O₂)₃:Aldrich社製 99.95%)を少量の塩酸を加え超純水中に0.050 mol/L溶かしたものをを用いた。基板は石英基板、c面サファイア基板など様々なものを試した^{7.32)}。

その結果、それぞれの基板上に非常になめらかな β -Ga₂O₃薄膜が成長し、2 θ/ω X線回折結果からは一方向に配向を示しており、アモルファス基板や格子長の違う基板でも簡単に配向性の整った薄膜が成長していることがわかる。それぞれの結果を図7.8, 7.9に示す。これらの結果をふまえ、本年度Ga₂O₃薄膜の特性をさらに詳しく解析しようとHot-wall型のミストCVD法でサファイア基板上に成長を試みた^{7.6)}。実験条件を表7.3に示す。また、透過率曲線とその値から計算した吸収係数を図7.10に示す。

500 °C以上の成長温度では、これまでと同じく β -Ga₂O₃薄膜が成長した。ところが成長温度が500 °Cを下回ると、図7.10示すように、吸収端が250 nmよりも短波長側にあることが分かる。そこで、これらの結晶形態が変化しているのではないかと思い、XRD測定を行った。図7.11にその結果を示す。この図と図7.9とを比較すると、明らかに違うところにピークが出現していることが分かる。これは α 型のGa₂O₃薄膜であり、他の手法ではこれまで報告されていない薄膜である。しかもXRDの半値幅が狭く、ラウエ干渉縞が見られるほど、非常に高結晶質の薄膜が成長していることが分かる。

ところで、 α -Ga₂O₃薄膜は三方晶系のcorundum構造(R $\bar{3}c$)をもち、その格子定数は $a = 4.9825 \text{ \AA}$, $c = 13.433 \text{ \AA}$ である^{7.33)}。これはサファイアと同じ結晶構造であり、サファイアの基板はすでに商品化されているため、 α -Ga₂O₃薄膜をヘテロエピタキシャル成長させデバイスとして利用するなどの応用が大変優位であると期待される。

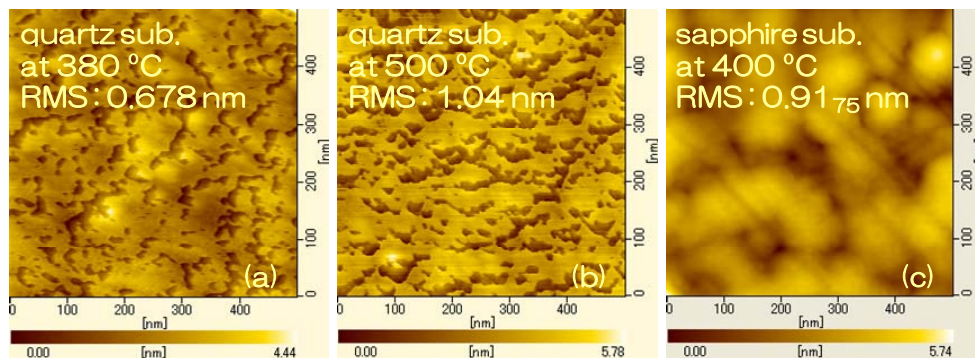


図 7.8 Ga_2O_3 薄膜を石英及びサファイア基板上に成長した時の AFM 像

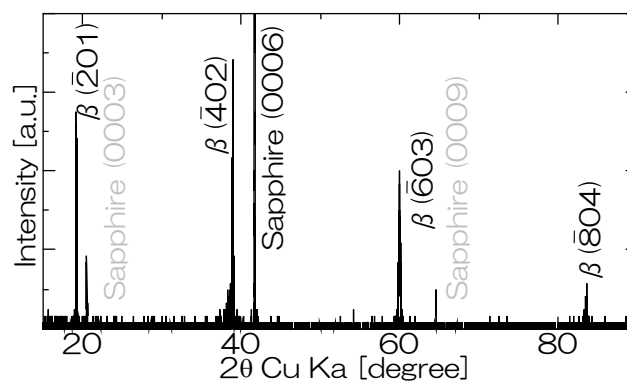


図 7.9 Ga_2O_3 薄膜を c 面サファイア基板上に成長した時の X 線回折測定結果

表 7.3 Ga_2O_3 薄膜の成長条件

Ga source	: GaAcac ₃ 99.95 % *1
Solvent	: H ₂ O *2 + HCl (1.5 %)
Solution concentration	: 0.10 M
Amount supply	: about 0.25 g/min
Carrier gas	: Air
Carrier gas flow late	: 2.2 L/min
Substrate	: c-plane sapphire
Substrate temperature	: 300 - 750 °C
Growth time	: 30 min
Transducer frequency	: 2.4 MHz

*1 Gallium acetylacetonate (GaAcac₃) from Aldrich
 *2 Ultra-purity deionized water ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$)

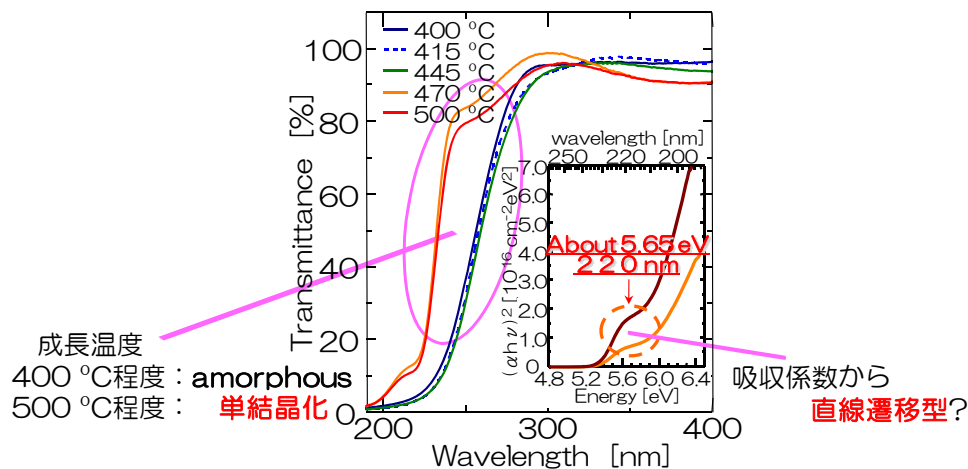


図 7.10 Ga_2O_3 薄膜の透過率曲線及び吸収係数

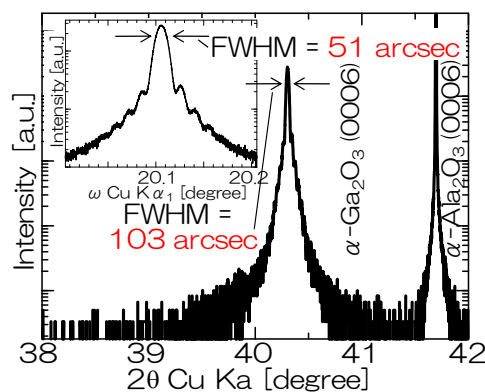


図 7.11 Ga_2O_3 薄膜を c 面サファイア基板上に成長した時の X 線回折測定結果

つまり、ミスト CVD 法を用いれば、特定の温度領域で再現性良く $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜を成長することが可能であり、今後の新たな応用へ非常に大きな期待がもたれる分野である。

7.2節 ミスト法を用いた微粒子の作製

ミスト法では CVD による薄膜成長だけでなく、微粒子などの作製も行える。つまり、噴霧した原料をキャリアガスによって搬送し、熱を加えることによって熱分解をさせるとき、原料成分が基板につけば膜となり、空間中で結晶化すれば微粒子となる。つまり、ミスト状の原料を供給するミスト法では比較的簡単に微粒子を作製することが出来る。

そもそも、現代社会においてサイズが 1~100 nm というナノサイズの超微粒子の重要性は増加してきている。半導体^{7.34)}として、触媒^{7.35)}として、さらに化粧品としてまで活用の用途は多い。その特性は、その微粒子サイズや組成や構造などによって変化させることが出来る。電子的な応用分野で考慮すると、1980 年代に光触媒としての効果が理論的に探求されは

じめ、その重要性に拍車がかかり、様々な作製手法が適用されてきた^{7.36)}。例えば、スプレー法^{7.37-39)}、スパッタリング^{7.40)}、Inert Gas Condensation (IGC)^{7.41)}、Wet Chemical 法^{7.42,43)}、Microwave Plasma Synthesis^{7.44)}、や CVD 法^{7.45)}などである。しかしながらナノサイズの粒子は自身の静電気力により凝集が激しく起こり、反応を経ると粒子同士がくっついた状態で成長する。そのため凝集の起こらない再現性のある成長手法が 2000 年頃になって様々考案された。その例として SAD 法^{7.46-48)}、静電スプレー法^{7.49)}、電解スプレーCVD (ES-CVD) 法^{7.50)}、FEAG 法^{7.51,52)}、酸素供給 PLD 法^{7.53)}、や One-Step Solid-State Reaction^{7.54)}等がある。

ところで、スプレー法では、第 2 章で説明したように、現段階では一般に 10 μm 程度の液滴しか作れず、大気圧中では 1~100 mm/s 程度の落下速度を有する(図 2.10)。そのため、原料輸送中における壁面への結露などが問題視されてきた。それらを解決できる方法として、低真空条件下で成長を行ったり、静電力を利用したり、供給速度を上昇させるなどが考案されてきた^{7.46-54)}。これではエネルギー的観点や成長速度などの点で優位であるスプレー法としての利点が損なわれる。

この点からも、原料粒子サイズを 1 μm 程度、つまり大気圧中での粒子落下速度を 1 mm/s 以下とできるミスト法による微粒子の作製は必要不可欠であると言える。そこで、本研究で利用してきた装置、ファインチャネル構造の反応路を用いて微粒子の成長に関して簡単に実験を行ってみた。実験条件を表 7.4 に示す。

表 7.4 ZnO 微粒子の成長条件

Zn source	: ZnAc ₂ 98.0 % ^{*1}
Solvent	: H ₂ O ^{*2}
Solution concentration	: 0.050 or 0.10 M
Carrier gas	: Air
Carrier gas flow speed	: 1.0 m/s
Growth temperature	: 400 °C
Growth time	: 10 min
Transducer frequency	: 2.4 MHz

*1 Zinc acetic acid dehydrate (ZnAc₂) from Aldrich

*2 Ultra-purity deionized water ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$)

このとき、微粒子の捕獲に反応路出口付近にガラス基板を設置し付着させた。微粒子の測定のために、捕獲した微粒子をエタノール溶液中に溶解し、超音波によって分散させ、TEM 用グリッドに滴下させ試料とした。測定は TEM、PL を主とし、TEM に JEOL 製: JEM-2100F を、PL に Ti : Sapp. laser THG (266 nm)を用い、常温と、低温(13.5 K)で測定した。低温では時間分解測定も行い、その時、励起エネルギーは 62.5 nJ/cm²であった。図 7.12 に TEM で観測した微粒子を示す。

図 7.12 (a)-(d)からも分かるように、非常に粒径の整った微粒子が作製できていることが分かる。また、図 7.12 の(e)と(f)を比較すると分かるように、濃度を変えることによって粒径サイズが変化の様子が分かる。ところが、超音波を利用して原料溶液を噴霧しているミスト法では、数 μm 程度の液滴が発生し、それが熱分解を起こすことで微粒子が作製するが、そのとき推定サイズは ZnO の密度を 5.67 g/cm³と仮定すると、ミストサイズに依存し図 7.14 の線で表されるサイズとなる。

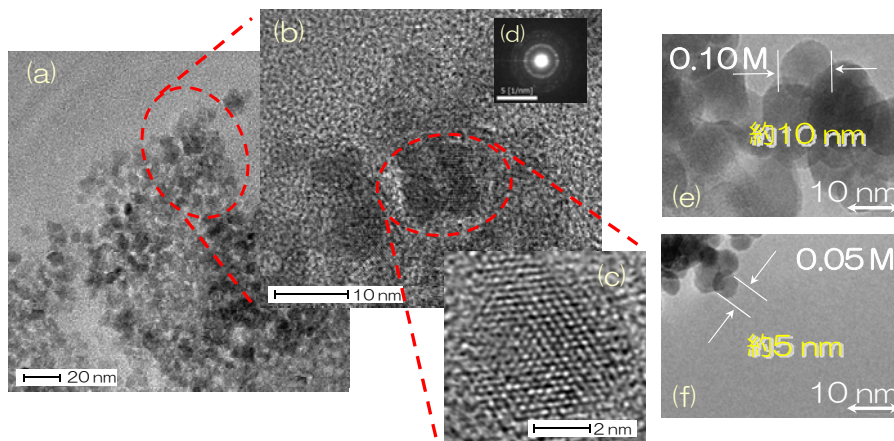


図 7.12 ZnO 微粒子の TEM 像

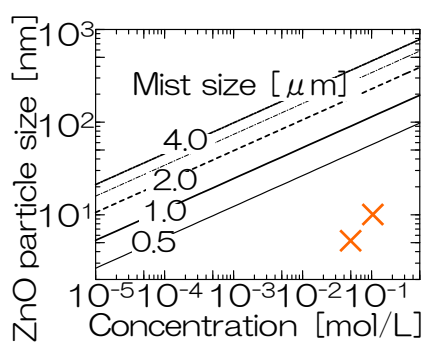


図 7.13 ミスト法における ZnO 微粒子の推定粒径及び
本実験で観測された ZnO 微粒子サイズ(x)

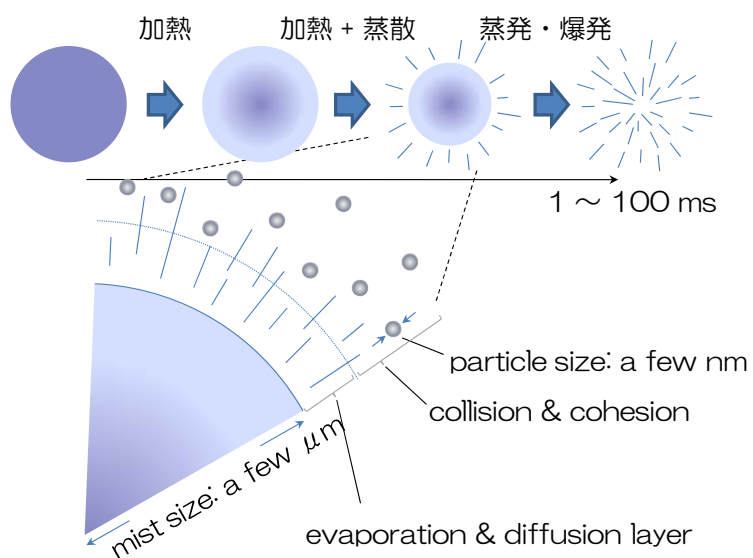


図 7.14 ファインチャンネル内における原料ミストの変化及び微粒子生成過程の想像図

ところが、ミスト法で作製した ZnO 微粒子は、図 7.13 からわかるように、そのサイズは数ナノ程度であり、原料濃度とミストサイズから推定した値よりも 1 桁程度小さな粒子が出来ていることが分かる。これはおそらく 3 章にて説明したようにファインチャンネル中を原料ミストが通過する時の物理現象に大きく依存していると思われる。つまり、キャリアガスである周辺気体はファインチャンネルのため、数 ms 程度で成長温度となるが、原料が全て気化するには数 ms~100 ms 程度の時間がかかる。そのため、流路内全体で原料が不足することを避けることが出来るわけであるが、液滴は徐々にその周囲から気化及び熱分解が進行し、反応原料を放出している状態であるとも言える。原料が反応する時間は温度によって変化するが、おおよそ ms もあれば十分長い時間であることを考えると、液滴から放出されると同時にその反応が進行している様子が想像できる (図 7.14)。

この微粒子生成の仮定が正しいのであれば、本研究室で用いているミスト法ではファインチャンネルタイプでしか微粒子が生成できないと考えられる。そこで、これを実証するためにリニアソース方式のミスト装置で微粒子の作製を試みた。実験条件は先と同様で 0.10 mol/L の原料溶液を用意した。このときの TEM 像を図 7.15 に載せる。ここではファインチャンネル方式のミスト装置で作製した微粒子の TEM 像を比較のために載せた。リニアソース方式でも微粒子は生成できる。しかしながら、ファインチャンネル方式で作製した微粒子は、数ナノオーダーの微粒子が完全に分散しているが、リニアソース方式で作製した微粒子は図 7.15 (b)からもわかるように数ナノオーダーの微粒子と思われるものが凝集しきっており、一つの微粒子のサイズは数百ナノオーダーである。そのサイズは図 7.13 の予想粒径にほぼ等しいことから、超音波によって噴霧した数 μm 程度の液滴がそのまま微粒子となって凝固していると考えられる。

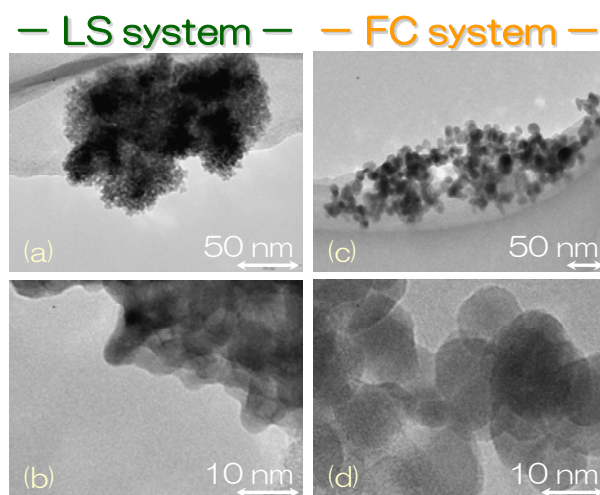


図 7.15 リニアソース(LS)方式とファインチャンネル(FC)方式のミスト法で作製した微粒子の比較

つまり、ミスト法では必ずしも数ナノオーダーの微粒子を作製することは出来ず、特殊な状況を生み出す必要があり、その一つにファインチャンネル方式が有効であると考えられる。また、これらの結果より、先に予想したように、ファインチャンネル方式でナノオーダーの微粒子が生成するのは、原料ミストの蒸散速度と反応速度の差が生じるためであるという仮定が、それほど見当外れでないことが分かる。

ところで、この微粒子の光特性に関して調べることにした。また比較のために同濃度(0.05 mol/L)の ZnAc_2 溶液を用いて成長した ZnO 薄膜と ZnAc_2 (0.05 mol/L)と MgAc_2 (0.05 mol/L)を 1:1 で混合した溶液を用いて成長した ZnMgO 薄膜を用意した。13.5 K におけるフォトルミネッセンス(PL)と低温での時間分解測定を行った結果を図 7.16 に示す。このとき励起光源に Ti : sapp. laser THG (266nm)を用い、励起エネルギーは 62.5 nJ/cm^2 であった。

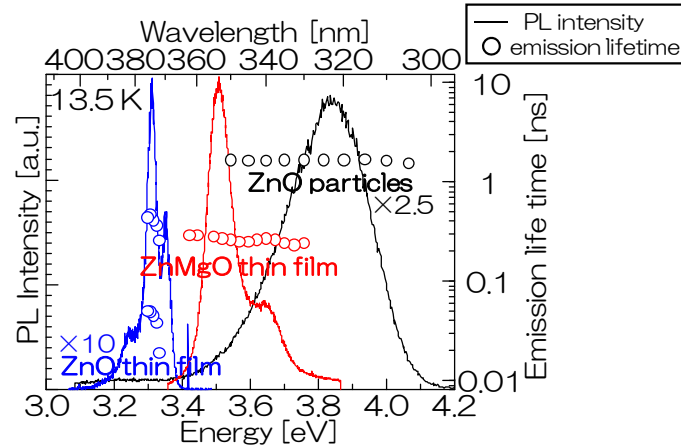


図 7.16 ZnO 系材料材料の低温における PL 及び時間分解測定結果

この結果より ZnO 微粒子は、 ZnO 本来の発光準位よりも高エネルギー側へブルーシフトを起こしていることが分かる。ド・ブロイ波長(数 nm~20 nm)以下のサイズを持つ微粒子では、電子がその領域に閉じこめられるため、電子の状態密度は離散化される。この現象は量子サイズ効果と呼ばれる^{7.55,56)}。このときバンドギャップ E^* は、

$$E^* = E_g + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} = E_e^* - E_h^* \quad (7.1)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (7.2)$$

$$E_e^* = E_g + \frac{h^2}{8m_e^* R^2} - \frac{0.9e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad (7.3)$$

$$E_h^* = -\frac{h^2}{8m_h^* R^2} + \frac{0.9e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad (7.4)$$

(E_g : バルクのバンドギャップ、 m_e^* : 電子有効質量、 m_h^* : ホール有効質量、 R : リュードベリー定数、 h : プランク定数、 ϵ_0 : 真空誘電率、 ϵ_∞ : 比誘電率)

で表され、粒径の関数式である。式(7.1)の第 2 項は閉じこめ効果、第 3 項はクーロン相互作用を表している。この式を用いて微粒子径からバンドギャップを推算した。その結果を図 7.17,18 に示す。このとき、電子とホールの有効質量は ZnO 系材料で一般的に求められている値を利用し、それぞれ電子の質量の 0.28 倍、0.50 倍とした。また、比誘電率は 8.15 とした。

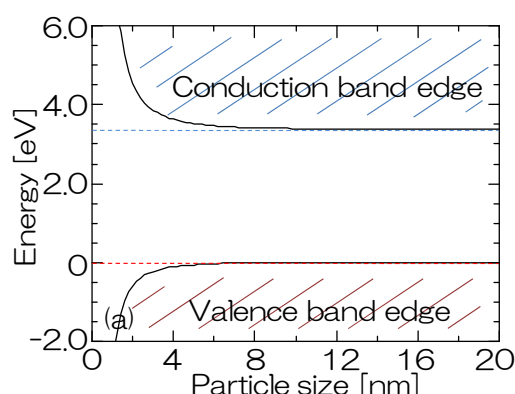


図 7.17 ZnO 系材料の量子サイズ効果による価電子帯と伝導帯の推移

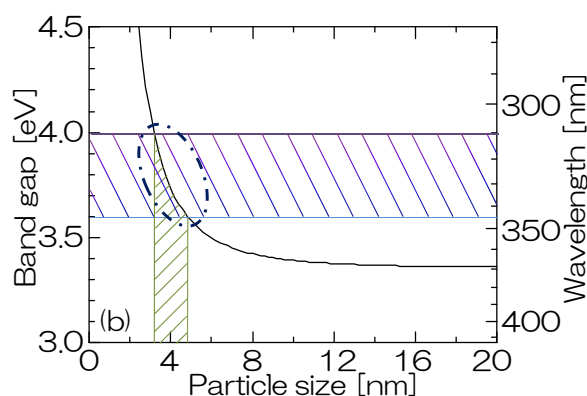


図 7.18 ZnO 系材料の量子サイズ効果によるバンドギャップの推移
斜線部分は 0.050 mol/L の ZnAc_2 溶液を用いて作製した微粒子 (TEM 測定：約 5nm) の
発光ピーク強度分散 1σ 領域における発光波長と微粒子サイズの分布

ZnO 微粒子の PL 測定結果(図 7.16)で見られたブルーシフトは、これらの結果と一致しており、非常に妥当な結果である。また図 7.16 から、ZnO 微粒子からの発光波長は非常にブロードであると思われるが、量子サイズ効果を計算した結果と比較する(図 7.18)と、発光ピーク強度が 1σ 内に収まる波長で発光する微粒子のサイズは 3~5 nm の間であり、ほぼ単分散な ZnO 微粒子からの発光であるといえる。これは図 7.12 (a)で見られたように、非常に粒径のそろった ZnO 微粒子が得られたことを裏付ける結果である。

ところで、図 7.16 では、ZnO 微粒子、ZnO 薄膜、ZnMgO 薄膜の発光寿命に関しても測定を行った。この結果から、ZnO 微粒子の発光寿命は非常に長くなっていることが分かる。微粒子では、バンドを形成する要素が少なくなるため電子が移動できる空間が制限される。これが量子閉じこめ効果であり、そのために、電子とホールとの再結合確率が大幅に減少し、発光寿命が ZnO 薄膜よりも長くなっていると説明できる。一方で、ZnMgO 薄膜も ZnO 薄膜に比べ発光寿命が延びているが、これは ZnO 薄膜よりも ZnMgO 薄膜の方が、電子密度が小さいために、電子とホールとの再結合確率が小さくなり、発光寿命が延びていると考えられる。

7.3節 まとめ

本章では、ミスト法の幅広い応用の可能性について述べた。まず、 MgO 、 Ga_2O_3 などや、 ZnO と MgO との混晶である ZnMgO 薄膜をはじめとする、様々な種類の金属酸化物薄膜を成長できることを実証した。さらに、反応空間を応用することによって ZnO 微粒子の作製にも成功した。つまり、本手法は、金属酸化物薄膜や金属酸化物微粒子の作製が容易であり、他の成長手法と比べてもそれほど引けをとらない、もしくはそれら以上の手法であると言える。

また、本手法はそのほかにも様々な応用が可能で、これからの研究の進度が大いに期待される。現段階で筆者は有機薄膜の成長や、酸化物以外の無機薄膜の成長、太陽電池などのデバイス開発にも取り組んでおり、有望な結果を得つつあるところである。

参考文献

- 7.1) Jae Young Park, Dong Ju Lee, Young Su Yun, Jong Ha Moon, Byung-Teak Lee, and Sang Sub Kim, "Temperature-induced morphological changes of ZnO grown by metalorganic chemical vapor deposition", Journal of Crystal Growth, Vol.276 (2005) pp.158–164.
- 7.2) H.C. Ong and G.T. Du, "The evolution of defect emissions in oxygen-deficient and -surplus ZnO thin films: the implication of different growth modes", Journal of Crystal Growth, Vol.265 (2004) pp.471–475.
- 7.3) 騎馬 啓嗣, 「ミスト CVD 法を用いた銅系酸化物薄膜の成長と評価」, 京都大学工学部 電気電子工学科 学士論文, (2007).
- 7.4) 鎌田 雄大, 「ミスト CVD 法による ZnMgO 薄膜のバンドギャップ変調と紫外光検出器への応用に関する研究」, 京都大学工学部 電気電子工学科 学士論文, (2006).
- 7.5) Yudai Kamada, Toshiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Nishinaka, and Shizuo Fujita, "Linear-source ultrasonic spray chemical vapor deposition method for fabrication of ZnMgO films and ultraviolet photodetectors", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45 (2006) pp.L857-L859.
- 7.6) 篠原 大介, 「超音波噴霧 CVD 法を用いたサファイア基板上 α 型酸化ガリウム単結晶薄膜の作製とその深紫外光機能」, 京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 修士論文, (2008).
- 7.7) 庭野 一久, 結晶成長ハンドブック, pp.538
- 7.8) L.J. Shupp, Electrochem. Tech. May-June (1968) pp.219
- 7.9) C.T. Butler, B.J. Sturm, and R.B. Quincy, "ARC-fusion growth and characterization of high-purity MgO crystals", J. Crystal Growth, Vol.8 (1971) pp.197-204.
- 7.10) I. Nakada and O. Matumura, Memoirs of the Faculty of Science, Kyusyu University, Ser. B., Vol.5 (1971) pp.151.
- 7.11) F.W. Webster and E.A.D. White, "Solution growth of magnesium oxide crystals", J. Crystal Growth, Vol.5 (1969) pp.167-170.
- 7.12) H. Vora and R. R. Zupp, Mat. Res. Bull., Vol.5 (1970) pp.977

- 7.13) J.R. Booth, W.D. Kingery, and H.K. Bowen, "Preparation and properties of MgO single crystals grown by chemical vapor deposition", *J. Crystal Growth*, Vol.29 (1975) pp.257-262.
- 7.14) タテホ化学工業(株)カタログ.
- 7.15) 川辺 正, 庭野 一久, セラミックス 23, No.11 (1988) pp.1049
- 7.16) X.D. PENG and M.A. BARTEAU, "Characterization of Oxide Layers on on Mg(0001) and Comparison of H₂O Adsorption on Surface and Bulk Oxides", *Surface Science*, Vol.233 (1990) pp.283-292.
- 7.17) Jung Heon Lee, Jae Hwan Eun, Sun Young Park, Soo Gil Kim, and Hyeong Joon Kim, "Hydration of r.f. magnetron sputtered MgO thin films for a protective layer in AC plasma display panel", *Thin Solid Films*, Vol.435 (2003) pp.95-101.
- 7.18) R.M. Dheilly, A. Bouguerra, B. Beaudoin, J. Tudo, and M. Queneudec, "Hydromagnesite development in magnesian lime mortars", *Materials Science and Engineering A*, Vol.268 (1999) pp.127-131.
- 7.19) Yunliang He, Jingkang Wang, Huiyin Deng, Qiuxiang Yin, and Junbo Gong, "Comparison of different methods to prepare MgO whiskers", *Ceramics International*, xxx (2007) xxx-xxx.
- 7.20) Ji Ming Bian, Xiao Min Li, Tong Lai Chen, Xiang Dong Gao, and Wei Dong Yu, "Preparation of high quality MgO thin films by ultrasonic spray pyrolysis", *Applied Surface Science*, Vol.228 (2004) pp.297-301.
- 7.21) T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, and H. Koinuma "Band gap engineering based on Mg_xZn_{1-x}O and Cd_yZn_{1-y}O ternary alloy films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.78 (2001) pp.1237-1239.
- 7.22) M. Lorenz, E. M. Kaidashev, H. von Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, G. Benndorf, H. Hochmuth, A. Rahm, H.-C. Semmelhack and M. Grundmann, "Optical and electrical properties of epitaxial (Mg,Cd)_xZn_{1-x}O, ZnO, and ZnO:(Ga,Al) thin films on c-plane sapphire grown by pulsed laser deposition", *Solid-State Electronics*, Vol.47 (2003) pp.2205-2209.
- 7.23) M. R. Lorenz, J. F. Woods, and R. J. Gambino, "Some electrical properties of the semiconductor β-Ga₂O₃", *J. Phys. Chem. Sol.*, Vol.28 (1967) pp.403-404.

- 7.24) Masahiro Orita, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono, "Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films", Appl. Phys. Lett., Vol.77 (2000) pp.4166-4168.
- 7.25) H.H. Tippins, "Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of β -Ga₂O₃", Phys. Rev., Vol.140 (1965) pp.A316-A319.
- 7.26) Zheng Jiao, Gang Ye, Feng Chen, Mingqiang Li, and Jinhui Liu, "The Preparation of ZnGa₂O₄ Nano Crystals by Spray Coprecipitation and Its Gas Sensitive Characteristics", Sensors, Vol.2 (2002) pp.71-78.
- 7.27) Kai-Hung Hsu, Mu-Rong Yang, and Ko-Shao Chen, "A study of ZnGa₂O₄ phosphor prepared by the solid method", J. Mater. Sci. Mater. E., Vol.9 (1998) pp. 283-288.
- 7.28) A.R. Phani, S. Santucci, S. Di Nardo, L. Lozzi, M. Passacantando, and P. Picozzi, "Preparation and characterization of bulk ZnGa₂O₄", Journal Of Materials Science, Vol.33 (1998) pp.3969-3973.
- 7.29) Rustum Roy, V.G. Hill, and E.F. Osborn, "Polymorphism of Ga₂O₃ and the System Ga₂O₃--H₂O", J. Am. Chem. Soc., Vol.74 (1952) pp 719-722.
- 7.30) J. Åhman, G. Svensson and J. Albertsson, "A Reinvestigation of β -Gallium Oxide", Acta Cryst. C, Vol.52 (1996) pp.1336-1338.
- 7.31) 大島 孝仁, 「分子線エピタキシー法による酸化ガリウム系薄膜の作製と評価」, 京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 修士論文, (2007).
- 7.32) 須磨 隆富, 「酸化ガリウム半導体薄膜の作製とその物性評価」, 京都大学 工学部 電気電子工学科 学士論文, (2006).
- 7.33) M. Marezio and J. P. Remeika, "Bond Lengths in the α -Ga₂O₃ Structure and the High-Pressure Phase of Ga_{2-x}Fe_xO₃", J. Chem. Phys., Vol.46 (1967) pp.1862-1865.
- 7.34) A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Barsan, and W. Gopel, "Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors", Sens. Actu. B Chemical, Vol.70 (2000) pp.87-100.
- 7.35) Y. Kobayashia, H. Nakashima, D. Takagi, and Y. Homma, "CVD growth of single-walled carbon nanotubes using size-controlled nanoparticle catalyst", Thin Solid Films, Vol.464-465 (2004) pp.286-289.

- 7.36) M. A. Fox, "Organic heterogeneous photocatalysis: chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors", *Acc. Chem. Res.*, Vol.16 (1983) pp.314-321.
- 7.37) T. González-Carreño, M.P. Morales, M. Gracia and C.J. Serna, "Preparation of uniform γ -Fe₂O₃ particles with nanometer size by spray pyrolysis", *Mater. Lett.*, Vol.18 (1993) pp.151-155.
- 7.38) F. Iskandar, Mikrajuddin, and K. Okuyama, "In Situ Production of Spherical Silica Particles Containing Self-Organized Mesopores", *Nano. Lett.*, Vol.1 (2001) pp.231-234.
- 7.39) D.W. Sproson, G.L. Messing, and T.J. Gardner, "Powder synthesis for electronic ceramics by evaporative decomposition of solutions", *Ceram. Int.*, Vol.12 (1986) pp.3-7.
- 7.40) H. Hahn and R.S. Averback, "The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.*, Vol.67 (1990) pp.1113-1115.
- 7.41) H. Hahn, J.A. Estman, and R.W. Siegal, *Ceram. Trans.*, Vol.1B (1988) pp.1115.
- 7.42) M. Ciftcioglu and M. J. Mayo, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.196 (1990) pp.77.
- 7.43) S. Somiya, K. Hishinuma, Z. Nakai, M. Abe, and T. Akiba, *ibid.*, Vol.249 (1992) pp.95.
- 7.44) D. Vollath and K.E. Sickafus, "Synthesis of nanosized ceramic oxide powders by microwave plasma reactions", *Nanostruct. Mater.*, Vol.1 (1992) pp.427-437.
- 7.45) Q.T. Nguyen, J.N. Kidder Jr., and S.H. Ehrman, "Hybrid gas-to-particle conversion and chemical vapor deposition for the production of porous alumina films", *Thin Solid Films*, Vol.410 (2002) pp.42-52.
- 7.46) B. Xia, I.W. Lenggoro, and K. Okuyama, "Synthesis of CeO₂ nanoparticles by salt-assisted ultrasonic aerosol decomposition", *J. Mater. Chem.*, Vol.11 (2001) pp.2925-2927.
- 7.47) B. Xia, I.W. Lenggoro, and K. Okuyama, "Nanoparticle Separation in Salted Droplet Microreactors", *Chem. Mater.*, Vol.14 (2002) pp.2623-2627.
- 7.48) Bin Xia, I. Wuled Lenggoro, and Kikuo Okuyama, "Novel Route to

Nanoparticle Synthesis by Salt-Assisted Aerosol Decomposition", *Adv. Mater.*, Vol.13 (2001) pp.1579-1582.

- 7.49) I.W. Lenggoro, K. Okuyama, J.F. Morat, and N. Tohge, "PREPARATION OF ZnS NANOPARTICLES BY ELECTROSPRAY PYROLYSIS", *J. Aerosol Sci.*, Vol.31 (2000) pp.121-136.
- 7.50) K. Nakaso, B. Han , K.H. Ahn, M. Choi, and K. Okuyama, "Synthesis of non-agglomerated nanoparticles by an electrospray assisted chemical vapor deposition (ES-CVD) method", *J. Aerosol. Sci.*, Vol.34 (2003) pp.869-881.
- 7.51) Y.C. Kang and S.B. Park, "A high-volume spray aerosol generator producing small droplets for low pressure applications", *J. Aerosol Sci.*, Vol.26 (1995) pp.1131-1138.
- 7.52) Y.C. Kang and S.B. Park, "Preparation of nanometre size oxide particles using filter expansion aerosol generator", *J. Mater. Sci.*, Vol.31 (1996) pp.2409-2416.
- 7.53) N. Okubo, T. Nakazawa, Y. Katano, and I. Yoshizawa, "Fabrication of nanoparticles of anatase TiO₂ by oxygen-supplied pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.*, Vol.197-198 (2002) pp.679-683.
- 7.54) W. Wang, Y. Liu, Y. Zhan, C. Zheng, and G. Wang, *Mater. Res. Bulletin* Vol.36 (2001) pp.1977-1984.
- 7.55) A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, "Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects", *Journal of Luminescence*, Vol.90 (2000) pp.123-128.
- 7.56) Thomas G. Pedersen, "Quantum size effects in ZnO nanowires", *phys. stat. sol. (c)*, Vol.2 (2005) pp.4026-4030.

第8章

結論

本論文は、安価で安全な原料をもとに非真空プロセスで成膜できる、経済性に優れ環境負荷の少ないミスト CVD 法の確立を目指し、ZnO 薄膜を対象とし、行ってきた研究に関してまとめたものである。その内容は、①ミストの供給方法の研究(第2章)、②装置の開発(第3章)、③多結晶 ZnO 薄膜の成長(第3章)、④単結晶 ZnO 薄膜の成長及び特性評価(第4章)、⑤単結晶 ZnO 薄膜の高品質化(第5章)、⑥反応メカニズムの解析(第5章)、⑦透明導電膜の成長(第6章)、⑧ミスト法の応用技術の開発・紹介(第7章)と多岐にわたっている。本章では本論文で記した内容についてまとめる。

第2章 — ミスト法 —

第2章は、本研究において最も重要な章の一つであり、ミスト法の定義を記載した。

ミスト法とは、①原料溶液を何らかの手法で「霧状」とし、②キャリアガスによって反応部に運び、③熱分解により反応させる、というプロセスである。この手法を成膜に用いる際は、ミスト CVD 法やミスト VPE 法などと呼ぶことが出来、装置としては特殊な部品や真空を必要とせず簡単な構成を持ち、さらに毒性や危険性が少なく、高純度試薬として一般に用いられている原料を用いることができる。すなわち、安全で安価、かつ省エネルギーな成膜方法であり、環境に対する負荷も小さい事を特徴としている。これは一般にスプレー法などと同等に扱われることがあるが、大きな違いはその原料供給システムにある。ミスト法はその名の通り、空間中に「霧状(ミスト状)」となって「浮遊」している原料を用いる方法である。つまり、そのためには、原料ミスト径が最大でも数 μm 程度の粒径でなければならない。このサイズのミストであれば、すぐに落下することなく空間中に滞留するため、その制御性に優れている。これがミスト法の最大の特徴であり、こういった供給手段を持ったプロセスを、「ミスト法」と呼んだ。

数 μm 程度の粒子を供給できる原料供給システムは何種類もあり、取り上げた。本研究では最も簡単に手に入れることの出来る超音波振動子によって原料を噴霧するシステムを、ミスト法の原料供給システムとして利用することとした。また、超音波による噴霧の特性を紹介、実際にミストサイズがどのように変化するのか調べた。

最後に、現在我々の研究室で用いている3つの手法：ファインチャネル(FC)方式、リニアソース(LS)方式、ホットウォール(Hot-wall)方式についてそれぞれの特徴を紹介した。

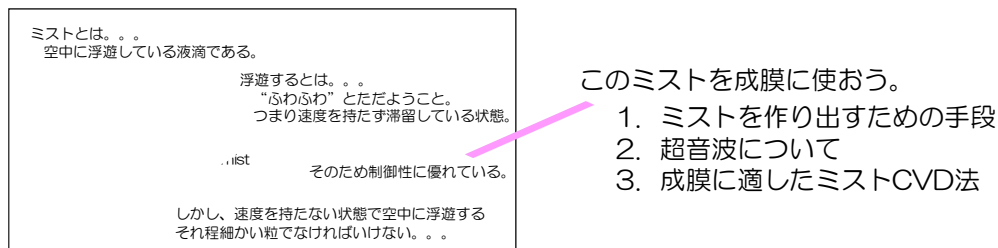


図 8.1 第2章まとめ

第3章 — ミスト CVD 法による成膜装置の開発 及び 多結晶 ZnO 薄膜の成長 —

第3章では、ミスト CVD 法の確立を目指し、均質膜の成長と効率よい成長を観点に、ZnO 薄膜の成長を行った。成長した ZnO 薄膜の特性評価結果をフィードバックし、装置的観点からより均質な膜を作るための工夫を追求した。また、それと同時に ZnO 薄膜の成長条件とその特性に関して評価を行った。

均質膜の成長及び原料活用効率の向上にとって重要なことは、① 原料ミストの整流機構、② 原料供給システムの工夫、③ 噴霧量の増大、④ 反応空間の工夫であり、それぞれ、シミュレートや創意工夫などから様々な手法を考案・検証した。それらを用いて、100 mm 角基板上に ZnO 薄膜の成長を試み、偏差率 $\pm 0.45\%$ と非常に均質な膜の成長に成功した。

また、様々な条件下での成長を行った結果から、温度や成長速度に依存して膜の結晶配向面が変化する様子について調べた。

第4章 — 単結晶 ZnO 薄膜の成長 —

他の半導体よりも励起子束縛エネルギーが大きい ZnO の特徴を最大限活用するために、ZnO 薄膜を用いた発光デバイスの作製は今後最も重要視される研究の一つである。この事実を念頭に、まずはミスト CVD 法での単結晶 ZnO 薄膜の成長を試みた。ミスト CVD 法を用いた場合における ZnO 薄膜の結晶配向性は、成長温度が高くなるほど、成長速度がゆっくりなるほど、c 軸方向に選択成長する様子が見られた。この成果を頼りに、高温対応のミスト CVD 装置を開発し、その装置を用いて成長した薄膜の特性を調べた。ZnO 薄膜をその格子長ミスマッチの少ない a 面サファイア上に成長させたところ、800 °C において ZnO 薄膜の結晶配向性は c 軸のみとなり、単結晶薄膜が成長しているかに思われた。ところが、より詳細な測定において、面内で回転ドメインが存在していることが判明。成長速度を遅くすることでその割合を減らすことに成功した。この事実は表面モフォロジーの観測によって補足することができた。また、光特性を調べたところ、この結晶中の発光由来(D⁰X, e,A⁰, FXA)を特定することができた。ところが、比較的結晶性が良いにもかかわらず電気特性に関しては、比抵抗値 0.49 Ωcm 、移動度 9.1 cm^2/Vs 、キャリア密度 10^{18}cm^{-3} とそれ程芳しい結果を得ることが出来なかった。

第5章 — ミスト CVD における成長メカニズム —

第5章では、ファインチャネル方式のミスト CVD 法を用いた高温での ZnO 薄膜の成長実験を通して得られた知見を下に、更に高品質で配向性の整った ZnO 薄膜を成長するためにはどのようにすれば良いのかについて研究した。その結果、溶媒として MeAc を用いて成長雰囲気制御することによって、バッファー層を導入してない条件下で非常に配向性の整った単結晶 ZnO 薄膜の成長に成功した。また、これらの実験を通して、反応工学の観点からその反応プロセスを検討したところ、雰囲気操作することでその反応活性化エネルギーを上げることが出来、600~700 °C という比較的低温でもこれまで得ることの出来た薄膜以上に配向性の整った高品質な ZnO 薄膜の成長に成功した。この雰囲気操作は、原料を噴霧して反応空間に直接運び込むミスト CVD 法の特異とするところであり、ガスだけでなく溶媒によっても操作することが出来るという利点を有することが明らかになった。さらに、反応の活性化エネルギーが溶媒の誘電率に依存していることが分かり、これからさらなる高品質 ZnO 薄膜の成長の指標となると期待される。

同様にこの結果は、この条件下だけでなく他の条件下での反応メカニズムについても、分析できる可能性を秘めている。

第6章 — 透明導電膜としての ZnO —

第6章では、ZnO 透明導電膜を実用化レベルとするために行ったドーピング実験の結果を示した。ミスト CVD 法を用いて Al をドーピングした ZnO 薄膜を作ると、これまでに報告されている結果と同等程度の比抵抗値 $6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ という、非常に良い結果を得ることに成功した。また、このドーピング実験を通して、その添加量に依存した電子密度の量の変化に対して膜質がどのように変化するかを検討した。それと同時に、本研究を通してミスト CVD 法に対する理論の実証及びその汎用性の高さを示すことが出来た。

第7章 — ミスト法としての各種応用技術 —

第7章では、ミスト法の幅広い応用の可能性について述べた。まず、MgO、Ga₂O₃ などや、ZnO と MgO との混晶である ZnMgO 薄膜をはじめ、様々な種類の金属酸化物薄膜を成長できることを実証した。さらに、反応空間を応用することによって ZnO 微粒子の作製にも成功した。つまり、本手法は、金属酸化物薄膜や金属酸化物微粒子の作製が容易であり、他の成長手法と比べてもそれほど引けをとらない、もしくはそれら以上の手法であると言える。

また、本手法はそのほかにも様々な応用が可能で、これからの研究の進捗が大いに期待される。現段階で筆者は有機薄膜の成長や、太陽電池などのデバイス開発にも取り組んでおり、有望な結果を得つつあるところである。

まとめ

つまり、本論文では、安価で安全な原料をもとに非真空プロセスで成膜できる経済性に優れ環境負荷の少ないミスト CVD 法の確立を目指した研究論文であり、① ミスト発生技術、② 超音波 & 超音波噴霧、③ 流体解析、④ シミュレート、⑤ 成長、⑥ 半導体の電子物性、⑦ 発光の物理、⑧ 反応工学などの分野に関して深い知識を学ぶことが出来、非常に有意義な研究であったと思う。

今後の課題

本研究を本論文にてまとめたことで、よりこれからの課題が明瞭に見えた。以下にそれをまとめる。関連するページを右に記す。

- ① 超音波噴霧の“ふらつき” p.33.
- ② 固有周波数と噴霧粒径サイズの関係 p.34.
- ③ ミスト(液滴微粒子)が浮遊する流体の整流機構の開発 p.44.
- ④ 音波伝搬シミュレートの活用 p.48.
- ⑤ 噴霧量の増加 p.51.
- ⑥ 超音波振動子の安定な回路設計 p.53.
- ⑦ より扱いやすい噴霧器の開発 p.54.

- ⑧ ファインチャネル内における液滴の挙動 p.56.
- ⑨ 成長条件の変化に伴う ZnO 薄膜の特性変化(条件マッピング) p.58.
- ⑩ 成長におけるミストサイズの制御 p.61.
- ⑪ さらに大面積化とその工夫 p.62.
- ⑫ 単結晶薄膜の成長 p.67.
- ⑬ 発光起源の特定 p.76.
- ⑭ 雰囲気調整による薄膜成長とその評価 p.101.
- ⑮ 反応工程の詳細な解析 p.103.
- ⑯ ZnO 薄膜のドーピングによる低抵抗化や、キャッピングによる安定化 p.107.
- ⑰ ミスト CVD 法による様々な金属酸化物薄膜の作製 p.119.
- ⑱ 微粒子の研究及びその活用途の探索・開発 p.126.
- ⑲ ミスト法による有機薄膜の成長、または、その他の無機薄膜の成長 p.132.
- ⑳ FET や TFT、太陽電池、LED 等といったデバイスの開発 p.132.

ここに上げたものは、本論文で見られた課題の一部であり、さらに派生が生じることは明らかである。この論文を閲読される未来の賢者に、これらの課題を解明して頂くことを、切に願う。

付録

Apx.1 ラザフォード後方散乱法の原理

Apx.1.1 ラザフォード後方散乱の歴史

1911年に Rutherford は α 粒子を用いて原子の中心に正の電荷をもつ、きわめて小さく重いもの、すなわち原子核が存在することを示した。この原子核同士のクーロン散乱はラザフォード散乱と名づけられた。ラザフォード後方散乱法 (Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS) とはこの原理を利用し、 H^+ や He^+ イオンなど軽い元素を加速させて物質に打ち込み、後方に散乱されたイオンのエネルギー分布を分析することで、物質を評価する方法である。RBS は、① 組成とその深さ方向に対する分布の測定が可能、② 結晶性、格子の歪み、結晶中あるいは表面、界面の原子の格子位置などの測定が可能、③ 前処理不要、④ 非破壊的、⑤ 深さ方向の分解能 10 nm という高い深さ分解能を有し標準試料が必要ない、等といった特徴がある (Apx.1)。RBS を利用した研究の歴史は比較的最近であり、1959 年に Rubin が、0.5~2 MeV の Proton を使い、試料表面下の不純物濃度を測定したのが始まりである (Apx.2)。その後、チャネルリング効果や原子の格子位置の測定など、結晶中の構造解析にも利用されるようになり、材料分析手法の一つとして定着している (Apx.3-8)。

ここでは、その RBS による① 元素の同定の原理、② 膜厚の同定、③ 組成比の同定について説明する。

Apx.1.2 元素の同定

試料にエネルギー E_0 で入射され、試料表面にて後方へ散乱された He^+ のエネルギーは

$$E_1 = K_e E_0 \quad (\text{Apx.1.1})$$

で表される。ここで、 K_e は古典的な二体衝突モデルで十分正確に近似でき、エネルギーと運動量の保存則から、

$$K_e = K_e = \left(\frac{M_{in} \cos \theta_s + \sqrt{(M_e^2 - M_{in}^2 + 2 \sin^2 \theta_s)}}{M_{in} + M_e} \right)^2 \quad (\text{Apx.1.2})$$

(M_{in} は入射イオンの質量、 M_e は試料を構成している元素の質量、 θ_s は散乱角)

となり、固有の質量を持つ元素を同定することが可能である。

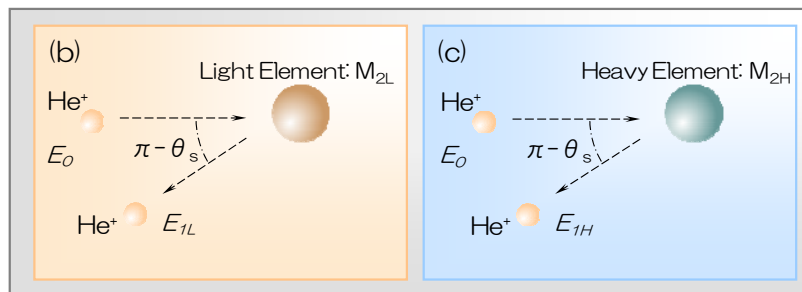
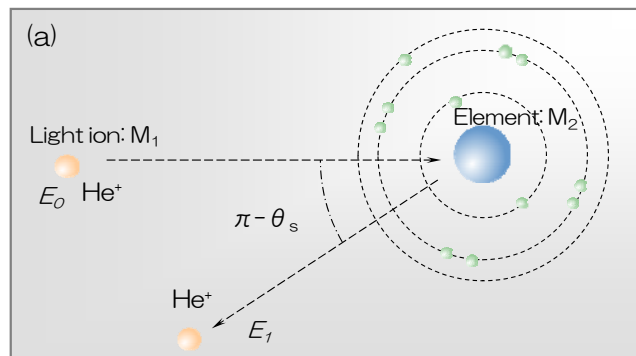


図 Apx.1.1 α 線の原子による散乱
(a)全体像 (b)軽元素による散乱 (c)重元素による散乱

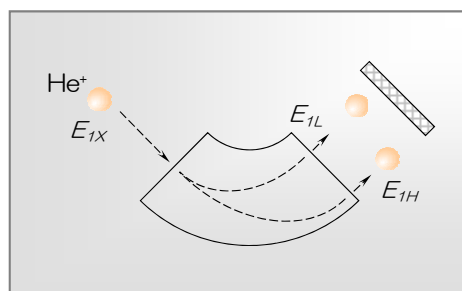


図 Apx.1.2 散乱された α 線のエネルギー分離

Apx.1.3 膜厚の同定

RBS では、深さ方向に対する原子の分布を求めることができ、それと同時に膜厚を同定することも出来る。それは、試料に入射したイオンは、試料の奥へ入り込むにしたがってその起動電子との衝突によりノックオン散乱（非弾性散乱）をおこし、エネルギー(ΔE)を失う。これは進行した深さ(Δt)に比例するため、膜厚を同定出来る(図 Apx.1.3)。

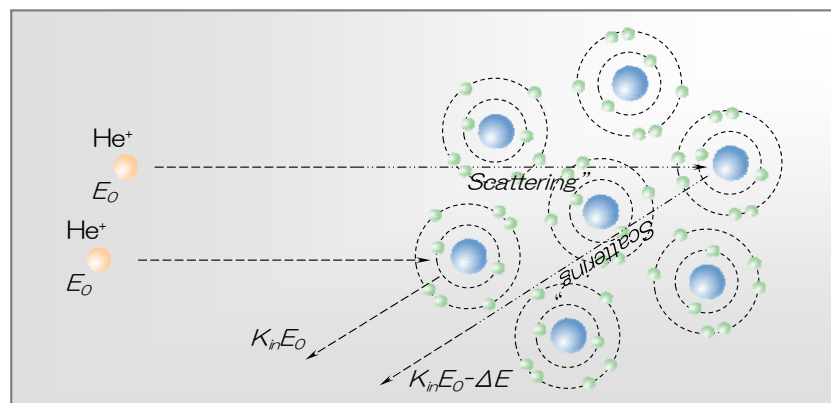


図 Apx.1.3 α 線の非弾性散乱

このとき、散乱された α 線のエネルギーは

$$E_1 = K_{in} E_0 - \Delta E \quad (\text{Apx.1.3})$$

$$\Delta E = \Delta t [S]_e \quad (\text{Apx.1.4})$$

($[S]_e$: 入射イオンと軌道電子の散乱係数 (電子阻止能))

で表される。

Apx.1.4 組成比

RBS では、入射イオンの散乱強度の分布から、組成比を求めることが出来る。

$$Y_e = \frac{K N_e \sigma_e}{[S]_e} \quad (\text{Apx.1.5})$$

は、スペクトルの高さを表す式であり、濃度 N_e と散乱断面積 σ_e の積を電子阻止能 $[S]_e$ で割ったものに比例する。これまでの研究によって、 σ_e と $[S]_e$ の十分なデータベースが蓄積されているため、精度良くそのサンプルの原子濃度が測定できる。そのため、RBS による原子濃度測定は他の手法の標準とされるほど、信頼性に富むものである。

Apx.2 液滴の温度上昇と蒸発

液滴に温度や圧力を加えた時の挙動に関してはかなり研究が行われており、特に原動機まわりで非常に多くの研究が行われている。本節ではその中で液滴の温度上昇と蒸発に関わる物理課程に関する理論を説明する (Apx.9,10)。

Apx.2.1 液滴の温度上昇

液滴直径 d 、液滴温度 T_d 、周辺温度 T_{air} のとき、液滴周りの熱収支は

$$c_d \frac{\pi}{6} d^3 \rho_d dT_d = h \pi d^2 (T_{air} - T_d) dt \quad (\text{Apx.2.1})$$

で与えられ、整理すると

$$\frac{1}{T_{air} - T_d} dT_d = \frac{6h}{c_d \rho_d d} dt \quad (\text{Apx.2.2})$$

となる。ここで、液滴の比熱： c_d 、密度： ρ_d 、伝熱係数： h である。流体と固体の伝熱係数は次元解析から、ヌッセルト数(Nu)と呼ばれる無次元式で表される。ヌッセルト数は

$$Nu = \frac{hd}{k} = K \left(\frac{Dv\rho}{\mu} \right)^a \left(\frac{C\mu}{k} \right)^b \left(\frac{z}{D} \right)^c = K Re^a Pr^b \left(\frac{z}{D} \right)^c \quad (\text{Apx.2.3})$$

となり、プラントル数とレイノルズ数及び、無次元距離の関数である。この値は色々な場合において検討がされており、球の周りの伝熱係数は、

$$\begin{aligned} Nu = \frac{hd}{k} &= 2.0 + 0.60 \left(\frac{Dv\rho}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{C\mu}{k} \right)^{1/3} \\ &= 2.0 + 0.60 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (\text{Apx.2.4})$$

と求められている。本研究で扱う系では、周辺流体と液滴はほぼ相対速度ゼロなので、式(Apx.2.4)の右辺第2項の $Re = 0$ となり、

$$Nu = 2 \quad (\text{Apx.2.4})'$$

を用いることが出来る。つまり、式(Apx.2.2)から温度上昇時間 τ_h は、

$$\tau_h = \frac{C_d \rho_d d^2}{12k} \ln \frac{T_{air} - T_{d,0}}{T_{air} - T_{d,b}} \quad (\text{Apx.2.5})$$

となる。ここで、 $T_{d,0}$ は初期温度、 $T_{d,b}$ は液滴の沸点の温度である。

Apx.2.2 液滴の蒸発

沸点に達した液滴は周辺流体からさらに熱を受け取り、蒸発を行う。このとき熱収支は

$$-d \left(\frac{\pi}{6} d^3 \rho_d \Delta H \right) = h \pi d^2 (T_{air} - T_{d,b}) dt \quad (\text{Apx.2.6})$$

と表される。一方で、蒸発に伴う物質移動は液表面における液滴の蒸気圧を $p_{v,s}$ 、液滴無限遠の蒸気圧を $p_{v,\infty}$ とすると、

$$-d \left(\frac{\pi}{6} d^3 \rho_d \right) = \frac{k_x \pi d^2}{R_v T_m} (p_{v,s} - p_{v,\infty}) dt \quad (\text{Apx.2.7})$$

と表される。固体の流体中への物質移動係数も次元解析から、シャーウッド数(Sh)という無次元数によって表される。シャーウッド数は

$$\begin{aligned} Sh = \frac{k_x d}{D_{AB}} &= 2.0 + 0.60 \left(\frac{Dv\rho}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{D_{AB}} \right)^{1/3} \\ &= 2.0 + 0.60 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (\text{Apx.2.8})$$

であり、 Nu 、 Sh を用いると、式(Apx.2.6)及び式(Apx.2.7)はそれぞれ、

$$-d \left(\frac{\pi}{6} d^3 \rho_d \Delta H \right) = 2 \frac{k}{d} \pi d^2 (T_{air} - T_{d,b}) dt \quad (\text{Apx.2.9})$$

$$-d \left(\frac{\pi}{6} d^3 \rho_d \right) = 2 \frac{D_{AB}}{d} \frac{\pi d^2}{R_v T_m} (p_{v,s} - p_{v,\infty}) dt \quad (\text{Apx.2.10})$$

となり、

$$-2d \frac{dd}{dt} = \frac{8k}{\rho_d \Delta H} (T_{air} - T_{d,b}) \quad (\text{Apx.2.11})$$

$$-2d \frac{dd}{dt} = \frac{8D_{AB}}{\rho_d R_v T_m} (p_{v,s} - p_{v,\infty}) \quad (\text{Apx.2.12})$$

と書き換えることが出来る。本研究で扱うミストは溶液であるので、本来は蒸発に伴う物質移動によるその沸点 $T_{d,b}$ の変化を考慮しなければならない。ここで、蒸発温度が変化しないという仮定をおくと式(Apx.2.6)の右辺は温度のみに依存する定数と考えることが出来る。同

様に、式(Apx.2.7)の右辺も圧力のみに依存する定数であり、液滴の無限遠での蒸気圧はゼロと考えることが出来るので、それぞれの式は、

$$-\frac{d(d^2)}{dt} = K_0 \quad (\text{Apx.2.13})$$

$$K_0 = \frac{8D_{AB}p_{v,s}}{\rho_d R_v T_m} = \frac{8k}{\rho_d \Delta H} (T_{air} - T_{d,b}) \quad (\text{Apx.2.14})$$

となる。式(Apx.2.13)を積分すると、蒸発時間

$$\tau_v = \frac{d_0^2}{K_0} \quad (\text{Apx.2.15})$$

が得られる。

Apx.3 ドーピング材料

ZnO に対するドーピング材料は多々存在するが、一体どれが最も適しているのでしょうか。ここでは特に n 型ドーパントとして考えられる 3 族元素(B, Al, Ga, In, Sc, Y)及び 4 族元素(Sn, Ge, Si, Ti, Zr, Hf)を対象として検討を行った。また、B, Al, Ga をドーピングした ZnO 薄膜の現状に関してまとめた。

Apx.3.1 ドーピング材料の選定

表 Apx.3.1 に ZnO 薄膜の n 型ドーパントとそれを用いて成長した、ZnO 薄膜の電気特性に関してまとめた Apx.11, 12)。

表 Apx.3.1 ZnO 薄膜へのドーピング材料と電気特性

添加物	Al	Ga	B	Y	In	Sc	Si	Ge	Ti	Zr	Hf	F
添加量 [at %]	1.6-3.2	1.7-6.1	4.6	2.2	1.2	2.5	8.0	1.6	2.0	5.4	4.1	0.5
抵抗率 [$10^{-4} \Omega \text{cm}$]	1.3	1.2	2.0	7.9	8.1	3.1	4.8	7.4	5.6	5.2	5.5	4.0
キャリア密度 [10^{20}cm^{-3}]	15.0	14.5	5.4	5.8	3.9	6.7	8.8	8.8	6.2	5.5	3.5	5.0

そもそも ZnO 薄膜にドーピングを行うことは、ZnO 薄膜の導電性を向上させることが目的であることが多い。しかしながらドーピングに伴い、その構造にも何らかの歪みが生じてしまうことも確かである。つまり、ドーピング材料としての選定で最も重要なことは、その元素がどれだけ導電性及び構造に寄与するかを考えることである。

導電性と大きく関わる物性値は、ドーパントのイオン化エネルギーである。イオン化エネルギーが大きいと、電子の飛び出しが起こりにくくなり、その分イオン化不純物散乱が押さえられ移動度が向上する。逆に、イオン化エネルギーが少ないと電子が多く飛び出すため、電子密度の増加が見込まれる。一方で構造に大きく影響を及ぼすのは、ドーパントの共有結合半径である。共有結合半径が Zn のそれよりも大きいと、歪みが発生し、その自由エネルギーの増加により熱的安定性が失われるなどの問題点が発生してくると思われる。図 Apx.3.1 に ZnO 薄膜への n 型ドーパントのイオン化エネルギーと共有結合半径との関係を記した。

Zn の共有結合半径は 130 pm であるので、構造的な安定化を第一に考えるのであれば、B, Al, Ga, Si, Ge などの元素が有望視される。また、導電性の向上を考えるに当たって、移動度の速さを望むのであれば、B, Si, Ge などの元素が、電子密度の高さを望むのであれば、Al, Ga などの元素を選定するのが良いものであると考えられる。

そのほかにもドーピング材料の選定に必要なことは、溶解度の高さや、原料コストの低さなどが求められ、それらについても考慮する必要がある。つまり、例えば、Al を ZnO 薄膜中へドーピングする際、 Al_2O_3 という化合物として安定化してしまい、ドーパントとして作用を起こさない状態や、In は希少金属のため、その価格が急騰を起こしていることなども検討の対象となる。

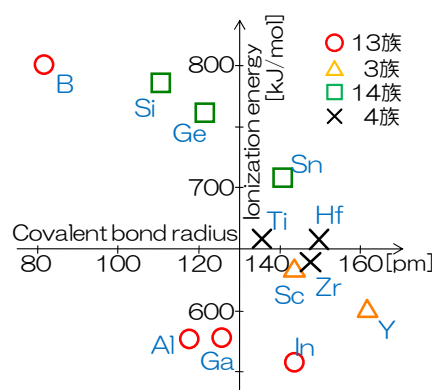


図 Apx.3.1 n 型ドーパントのイオン化エネルギーと共有結合半径

以上のことをふまえ、Al, Ga, B を対象に ZnO 薄膜に対する n 型ドーパントの最近の動向を以下にまとめる。

Apx.3.2 Al 及び Ga ドーピングの現状

透明導電膜材料としてスズ添加 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (ITO) が用いられているが、透明導電膜の需要と In の希少性が相俟った In 価格の急騰を契機に、1980 年代からその代替材料の開発が真剣に検討されてきた。経済性や安全面から考慮すると、多くの透明導電膜の中で SnO_2 と ZnO が、実用可能な代替材料としてあげられる (Apx.11,13)。現在では Al と Ga を用いて PLD 法や MSP 法で $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 台の抵抗率の ZnO 薄膜の成長(表 Apx.3.2)に成功しており、既に ITO に変わる材料として十分な程度の抵抗率を達成している (Apx.14~19)。

表 Apx.3.2 ZnO 薄膜の導電特性

成長膜	成長方法	基板温度 [°C]	抵抗率 [$10^{-4} \Omega\text{cm}$]	キャリア密度 [$\times 10^{21} \text{cm}^{-3}$]	ホール移動度 [cm^2/Vs]
AZO	PLD	300	1.3	1.3	36.7
AZO	PLD	230	0.85	1.5	47.6
AZO	rf MSP	150	1.9	1.5	22.0
AZO	dc MSP	250	2.7	9.0	25.0
AZO	VAPE	250	4.3	2.9	50.3
GZO	VAPE	100	5.5	8.2	14.6
ZnO	VAPE	100	19	1.4	23.1

ここで、導電性はイオン化不純物散乱とドーピング膜の導電性に左右されることを考えるとその成長手法の選択は非常に重要であると考えられる。例えば、Magnetron Sputtering (MSP) などであれば、電界で加速された原子が成長膜に衝突するため、その衝撃によってダメージを受けると言われている。そのため、Pulsed Laser Deposition (PLD) や真空蒸着 (VAPE) と比べ移動度が劣るとされている (Apx.20)。一方で、MSP の特徴を考え、基板上に供給される酸素の量と活性度の分布の改善を試みたところ、導電性の向上が見られたため、これらが移動度を大きく左右すると言う報告もある (Apx.21) (図 Apx.3.2)。

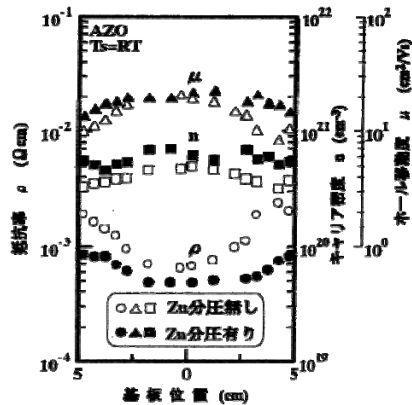


図 Apx.3.2 AZO 薄膜の電気的特性の基板上分布

Apx.3.3 B ドーピングの現状

1990 年頃から、ZnO 薄膜へのドナー材料として硼素(B)を用いた研究が行われはじめた (Apx.22-24)。この研究の多くが CIS 系太陽電池に対する透明導電膜としての利用が目立つ (Apx.25)。図 Apx.3.3 に B の含有量と ZnO 薄膜の電気特性の推移を示す (Apx.22)。

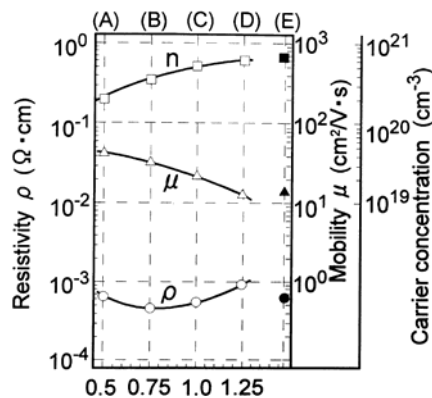


図 Apx.3.3 B 含有量と ZnO 薄膜の電気特性

この図で示すように、電子密度は B の含有量に対し単調増加し、移動度は含有量に対して単調に減少していることが分かる。その一方で抵抗値は B が適度にドーピングされているとき最小値を示していることが分かる。また別の論文では、MOCVD を用いて供給原料中の B 含有量の変化や成長温度を変化させることでその結晶配向性が異なり、そのため導電性が向上することを報告している (Apx.26,27)。一方で ZnO 薄膜は(1120)面配向した薄膜の方が一般に導電性に優れているとされ、BZO 膜も同様の結果が見られる。これらの論文では、硼素を用いたとき BZO が 200 °C 前後の比較的低温で(1120)面配向しやすく、またこのとき最も導電性が高くなることを記述している。また、Ref.Apx.28 では(1120)配向性を示した BZO 膜の結晶

粒サイズと電子密度と移動度との関係に関して報告している(図 Apx.3.4)。この論文では太陽電池への応用を考え、グレインサイズとヘイズ率や電子密度とヘイズ率の関係に関しても報告している。

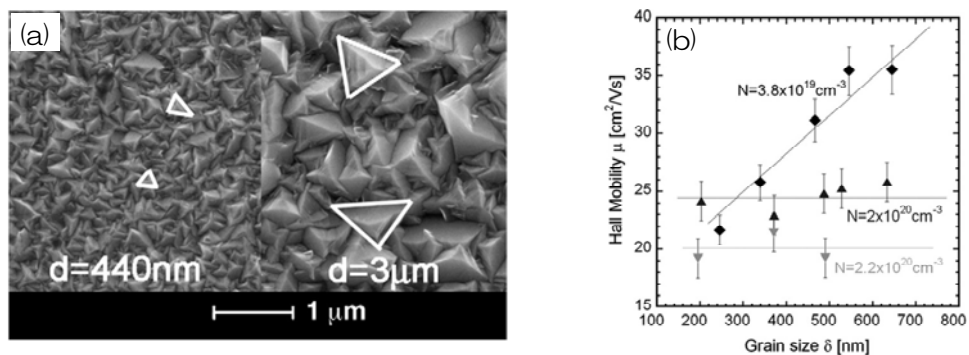


図 Apx.3.4 (a) $(11\bar{2}0)$ 面に配向した BZO 薄膜 (b) 結晶粒サイズ・電子密度・移動度の関係

Apx.4 半導体の発光の起源

半導体における発光の起源は、電子とホールが再結合を起こすことで生じる(図 4.22)。ここで、自由励起子(FX_A)から、ドナー束縛励起子(D⁰X)から、アクセプター束縛励起子(A⁰X)から、ドナーアクセプタペアー(DAP)から、伝導帯・アクセプター準位間(e,A⁰)からの発光が起きた時、その発光エネルギーは以下の式で与えられる Apx.29,30)。

$$E_{FX_A}(T) = E_g(T) - G_{ex} \quad (\text{Apx.4.1})$$

$$E_{D^0X}(T) = E_g(T) - E_D \quad (\text{Apx.4.2})$$

$$E_{A^0X}(T) = E_g(T) - E_A \quad (\text{Apx.4.3})$$

$$E_{DAP}(T) = E_g(T) - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (\text{Apx.4.4})$$

$$E_{e,A^0}(T) = E_g - E_A + \frac{kT}{2} \quad (\text{Apx.4.5})$$

Apx.5 超音波の伝播及びその指向性

本節は超音波伝播に関して、式(3.3)'を用いてその振幅変動の空間分布を求めるためのプログラムをここに示す。

$$P = j\omega\rho \frac{1}{2\pi} \iint \frac{V_0 \exp(-jkr)}{r} R dR d\theta \quad (3.3)'$$

```

1      C*****C
2      C                                     説明
3      C   因子
4      C       i : X 方向成分
5      C       k : Z 方向成分
6      C       m : 時間成分
7      C       md : 微分時間区分
8      C       mi : 積分時間区分
9      C       np : シンプソン積分区分
10     C       r : 円半径
11     C       r0 : 振動子半径
12     C
13     C   構成
14     C       sonic_main
15     C       PARAMETERS
16     C       CAL_FAI
17     C       SIMPSON
18     C       Ddfai
19     C       DIFFERENT
20     C       DIFFERENTIATION
21     C       PDOUBLE
22     C
23     C
24     C*****C
25
26     PROGRAM sonic_main
27     IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
28     IMPLICIT INTEGER (I-N)
29     PARAMETER (DIMi=1001,DIMk=4001,DIM=5,DIV=3)
30     DIMENSION FAI(DIMi,DIMk),P_2(DIMi,DIMk)
31     DIMENSION Pe(DIMi,DIMk),Pe_dash(DIMi,DIMk)
32     DIMENSION Dfai(DIV,DIV),halpha(DIV),hbeta(DIV),DAT(DIV,DIV)
33     COMPLEX*16 COMP,faidS,Dfai,faid,P_2
34     COMMON /para/ PI,f,omega,rou,c,dk,dh,ramuda,element
35     COMMON /CMR/ r0,np,mi
36     COMMON /CMXYZ /X,Y,Z
37     C   COMMON /CMT/Treal,Trela
38     COMMON /CMCOMP/ COMP,faidS,Dfai,faid
39     COMMON /CMDIV/ halpha,hbeta
40     COMMON /CMC/ FAI,P_2,Pe,Pe_dash
41     COMMON /CMDELTA/ dx,dy,dz
42
43     OPEN(UNIT=9,FILE='DATA/sonic_det.DAT')
44     OPEN(UNIT=11,FILE='DATA/sonic_symmetry_det.DAT')
45
46     np = 100
47
48     C   'パラメータの読み込み'
49
50     CALL PARAMETERS
51

```

```

52      C  'Φ を求める
53
54          CALL CAL_FAI
55
56      CLOSE(UNIT=9)
57      CLOSE(UNIT=11)
58      end
59
60      C -----
61      C -----
62          SUBROUTINE PARAMETERS
63      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
64      IMPLICIT INTEGER (I-N)
65      PARAMETER (DIMi=1001,DIMk=4001,DIM=5,DIV=3)
66      DIMENSION FAI(DIMi,DIMk),P_2(DIMi,DIMk)
67      DIMENSION Pe(DIMi,DIMk), Pe_dash(DIMi,DIMk)
68      DIMENSION Dfai(DIV,DIV),halpha(DIV),hbeta(DIV),DAT(DIV,DIV)
69      COMPLEX*16 COMP, faidS, Dfai, faid, P_2
70      COMMON /para/ PI, f, omega, rou, c, dk, dh, ramuda, element
71      COMMON /CMR/ r0, np, mi
72      COMMON /CMXYZ /X, Y, Z
73      C      COMMON /CMT/Treal, Trela
74      COMMON /CMCOMP/ COMP, faidS, Dfai, faid
75      COMMON /CMDIV/ halpha, hbeta
76      COMMON /CMC/ FAI, P_2, Pe, Pe_dash
77      COMMON /CMDELTA/ dx, dy, dz
78
79      C  '円周率'
80          PI = 3.1415926535897932
81      C  '装置半径'
82          r0 = 0.009750
83      C  '振動数'
84          f = 2400000.0
85          omega = 2*PI*f
86      C  '水の物性'
87          rou = 1000.0
88          xK = 2.1E9
89          c = SQRT(xK/rou)
90          ramuda = c / f
91          dk = omega / c
92      C  'Y 座標'
93          y = 0.0
94      C  '時間区分(本プログラム中では経時的な音の周期による
95      C      粗密の関係を求めるため時間的概念は存在しない。)'
96          mi = 1
97          dh = 1/f/DBLE(mi)
98      C  '距離区分'
99          dx = 0.050/DBLE(DIMi)
100          dy = dx
101          dz = 0.200/DBLE(DIMk)
102      C  '音響インピーダンス'
103          element = rou*c
104
105          RETURN
106      end
107
108      C -----
109      SUBROUTINE CAL_FAI
110      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
111      IMPLICIT INTEGER (I-N)
112      PARAMETER (DIMi=1001,DIMk=4001,DIM=5,DIV=3)
113      DIMENSION FAI(DIMi,DIMk),P_2(DIMi,DIMk)
114      DIMENSION Pe(DIMi,DIMk), Pe_dash(DIMi,DIMk)
115      DIMENSION Dfai(DIV,DIV),halpha(DIV),hbeta(DIV),DAT(DIV,DIV)
116      COMPLEX*16 COMP, faidS, Dfai, faid, P_2
117      COMMON /para/ PI, f, omega, rou, c, dk, dh, ramuda, element
118      COMMON /CMR/ r0, np, mi
119      COMMON /CMXYZ /X, Y, Z
120      C      COMMON /CMT/Treal, Trela

```

```

121      COMMON /CMCOMP/ COMP, faidS, Dfai, faid
122      COMMON /CMDIV/ halpha, hbeta
123      COMMON /CMC/ FAI, P_2, Pe, Pe_dash
124      COMMON /CMDELTA/ dx, dy, dz
125
126      C      print *, 1
127
128      Do 1001 k = 1, DIMk, 1
129          z = 0.0 + DBLE(k) * dz
130
131          Do 1002 i = 1, DIMi, 1
132              x = 0.0 + (DBLE(i)-1) * dx
133
134
135      C          P_2(i,k) = 0.0
136
137      C          Do 1003 m = 0, mi-1, 1
138      C              Treal = 2.0 + DBLE(m) * dh
139
140                  CALL SIMPSON(m)
141                  P_2(i,k) = faid
142
143      C              P_2(i,k) = faid + P_2(i,k)
144      C      print *, 1.2
145
146      C 1003      continue
147
148                  Pe(i,k) = ABS(P_2(i,k)**2)
149                  Pe_dash(i,k) = SQRT(Pe(i,k))/element
150
151      1002      continue
152
153          print 999, k, " z =", real(z)," ", Pe_dash(1,k)
154      999  FORMAT(i4,A5,F8.5,A2,E15.8)
155
156          WRITE(9,'(i4, 1001(E15.8))') k,(Pe_dash(i,k),i=1,DIMi)
157          WRITE(11,'(4001(E15.8))') (Pe_dash(i,k),i=DIMi,2,-1),
158      &          (Pe_dash(i,k),i=1,DIMi)
159          OPEN(UNIT=10, FILE='COUNT_det.DAT')
160          WRITE(10,*) k
161          CLOSE(UNIT=10)
162
163      1001 continue
164
165      RETURN
166      END
167
168
169      C -----
170      C*****C
171      C      説明
172      C      積分（シンプソン法）
173      C      積分区間
174      C      X : -r0 → r0
175      C      Y : -r0 → r0
176      C      制約
177      C      円のため r2 内においてのみ積分可
178      C*****C
179      SUBROUTINE SIMPSON(m)
180      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
181      IMPLICIT INTEGER (I-N)
182      PARAMETER (DIMi=1001,DIMk=4001,DIM=5,DIV=3)
183      DIMENSION FAI(DIMi,DIMk),P_2(DIMi,DIMk)
184      DIMENSION Pe(DIMi,DIMk), Pe_dash(DIMi,DIMk)
185      DIMENSION Dfai(DIV,DIV),halpha(DIV),hbeta(DIV),DAT(DIV,DIV)
186      COMPLEX*16 COMP, faidS, Dfai, faid, P_2
187      COMMON /para/ PI, f, omega, rou, c, dk, dh, ramuda, element
188      COMMON /CMR/ r0, np, mi
189      COMMON /CMXYZ/ X, Y, Z

```

```

190      C      COMMON /CMT/Treal, Trela
191      COMMON /CMCOMP/ COMP, faidS, Dfai, faid
192      COMMON /CMDIV/ halpha, hbeta
193      COMMON /CMC/ FAI, P_2, Pe, Pe_dash
194      COMMON /CMDELTA/ dx, dy, dz
195      DATA DAT /1,4,1,4,16,4,1,4,1/
196
197      halpha(1) = 0.0
198      hbeta(1) = 0.0
199      faid = (0.0,0.0)
200      hdasha = 2*PI / DBLE(2*np)
201      hdashb = r0 / DBLE(2*np)
202
203      C      print *, 2
204      Do 2001 iy = 1, np, 1
205
206          hbeta(1) = hbeta(1)
207          hbeta(2) = hbeta(1) + hdashb
208          hbeta(3) = hbeta(2) + hdashb
209      C      print *, 2.1
210
211          Do 2002 ix = 1, np, 1
212
213              halpha(1) = halpha(1)
214              halpha(2) = halpha(1) + hdasha
215              halpha(3) = halpha(2) + hdasha
216      C      print *, 2.2
217
218      C      Do 2003 - 2004 is
219      C      空間上のある一点に対する、振動子のある一点からの音成分
220
221          faidS = (0.0,0.0)
222          Do 2003 ny = 1,3
223              Do 2004 nx = 1,3
224
225                  CALL Ddfai(nx,ny)
226
227                  faidS = faidS + hdasha*hdashb/9*DAT(nx,ny)*Dfai(nx,ny)
228
229      2004          continue
230      2003          continue
231
232          faid = rou*omega/(2.0*PI)*DCMPLX(0.0,1.0)*faidS + faid
233
234          halpha(1) = halpha(3)
235
236      2002      continue
237
238          hbeta(1) = hbeta(3)
239
240      2001 continue
241
242      RETURN
243      END
244
245      C -----
246
247      SUBROUTINE Ddfai(nx,ny)
248      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
249      IMPLICIT INTEGER (I-N)
250      PARAMETER (DIMi=1001,DIMk=4001,DIM=5,DIV=3)
251      DIMENSION FAI(DIMi,DIMk),P_2(DIMi,DIMk)
252      DIMENSION Pe(DIMi,DIMk), Pe_dash(DIMi,DIMk)
253      DIMENSION Dfai(DIV,DIV),halpha(DIV),hbeta(DIV),DAT(DIV,DIV)
254      COMPLEX*16 COMP, faidS, Dfai, faid, P_2
255      COMMON /para/ PI, f, omega, rou, c, dk, dh, ramuda, element
256      COMMON /CMR/ r0, np, mi
257      COMMON /CMXYZ/ X, Y, Z
258      C      COMMON /CMT/Treal, Trela

```

```

259      COMMON /CMCOMP/ COMP, faidS, Dfai, faid
260      COMMON /CMDIV/ halpha, hbeta
261      COMMON /CMC/ FAI, P_2, Pe, Pe_dash
262      COMMON /CMDELTA/ dx, dy, dz
263
264      xa = x - hbeta(nx)*dcos(halpha(ny))
265      ya = y - hbeta(nx)*dsin(halpha(ny))
266
267      r = SQRT(xa**2 + ya**2 + z**2)
268
269      C      Trela = Treal - r/c
270
271      yogen = dk*(r-z)
272      C      yogen = (dk*r - omega*Treal)
273
274      COMP = dcplx(0.0,-yogen)
275
276      Dfai(nx,ny) = exp(COMP)*hbeta(nx)/r
277
278      RETURN
279      END

```

参考文献

- Apx.1) 藤本文範, 小牧 研一郎, 「イオンビームによる物質分析・物質改質」, 内田老鶴圃, (2000).
- Apx.2) S. Rubin, Nucl. Instr. Meth., Vol.5 (1959) pp.177.
- Apx.3) J.W. Mayer, et al., "Ion Beam Handbook of Material Analysis", Academic Press (1977).
- Apx.4) L.C. Feldman, et al., "Material Analysis by Ion Channeling", Academic Press (1982).
- Apx.5) L.C. Feldman, et al., "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", Nort-Holland (1986).
- Apx.6) 伊藤 憲昭, 森田 健治, 日本原子力学会誌, Vol.18 (1976) pp.119.
- Apx.7) 森田 健治, Radiostopes, Vol.35 (1986) pp.84.
- Apx.8) 長木 正錦, 成沢 忠, 「RBS による SiGeC 薄膜の評価」 高知工科大学 大学院工学研究科基盤工学専攻 電子・光エレクトロニクスコース 修士論文, (2002).
- Apx.9) 水科 篤郎, 荻野 文丸, 「輸送現象」, 産業図書, (1981).
- Apx.10) 太田 安彦, 「ディーゼル機関の着火と燃焼 (Ignition and Combustion in Diesel Engines)」, http://www.geocities.jp/bequemereise/diesel_comb3.html.
- Apx.11) T. Minami, MRS Bulletin, Vol.25 (2000) pp.38-39.
- Apx.12) 矢尾 隆文, 「ZnO 系の最新技術と応用」, シーエムシー出版, (2007) pp.79-84.
- Apx.13) 南 内嗣, 「最新透明導電膜傾向」, 情報機構, (2005).
- Apx.14) Akio Suzuki, Tatsuhiko Matsushita, Naoki Wada, Yoshiaki Sakamoto, and Masahiro Okuda, "Transparent Conducting Al-Doped ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.35(1996) pp.L56-L59.
- Apx.15) S. Akio, M. Tatsuhiko, A. Takanori, A. Hideaki, and O. Masahiro, "Low Resistivity Transparent Conduction Oxide Thin Films Prepared by Pulsed

Laser Deposition", J. Osaka Sangyo University. Natural sciences, Vol.115 (2004) pp.11-25.

Apx.16) T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, "Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron", Appl. Phys. Lett., Vol.41 (1982) pp.958-960.

Apx.17) T. Minami, K. Oohashi, S. Takata, T. Mouri, and N. Ogawa, "Preparations of ZnO:Al transparent conducting films by d.c. magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol.193-194 (1990) pp.721-729.

Apx.18) Tadatsugu Minami, Satoshi Ida, and Toshihiro Miyata, "High rate deposition of transparent conducting oxide thin films by vacuum arc plasma evaporation", Thin Solid Films, Vol.416 (1990) pp.92-96.

Apx.19) Toshihiro Miyata, Satoshi Ida, and Tadatsugu Minami, "High-rate deposition of ZnO thin films by vacuum arc plasma evaporation", Thin Solid Films, Vol.416 (2002) pp.92-96.

Apx.20) S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, and K. Nakamura, "Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films. II. Effect of sputtering voltage on electrical property of films", J.Vac. Sci. Technol, Vol.A8 (1990) pp.1403-1406.

Apx.21) Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, and Takashi Yamamoto "Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.4 (1999) pp.1822-1826.

Apx.22) Y. Hagiwara, T. Nakada, and A. Kunioka, "Improved Jsc in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.67 (2001) pp.267-271.

Apx.23) Tokio Nakada, Yukiyasu Ohkubo, Naoki Murakami, and Akio Kunioka, "Transparent Conducting Boron-Doped Zinc Oxide Films Deposited by DC-Magnetron Sputtering in B₂H₆-Ar Mixtures", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.34 (1995) pp.3623-3627.

Apx.24) Masahiro Yoshino, Wilson W. Wenas, Akira Yamada, Makoto Konagai, and Kiyoshi Takahashi, "Large-Area ZnO Thin Films for Solar Cells Prepared by Photo-Induced Metalorganic", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32 (1993) pp.726-730.

Apx.25) B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, "Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin

films", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.66 (2005) pp.1779–1782.

Apx.26) X.L. Chen, B.H. Xu, J.M. Xue, Y. Zhao, C.C. Wei, J. Sun, Y. Wang, X.D. Zhang, and X.H. Geng, "Boron-doped zinc oxide thin films for large-area solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, Vol.515 (2007) pp.3753–3759.

Apx.27) X.L. Chen, X.H. Geng, J.M. Xue, D.K. Zhang, G.F. Hou, and Y. Zhao, "Temperature-dependent growth of zinc oxide thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition", *Journal of Crystal Growth*, Vol.296 (2006) pp.43–50.

Apx.28) Sylvie Faÿ, Jérôme Steinhauser, Nuno Oliveira, Evelyne Vallat-Sauvain, and Christophe Ballif, "Opto-electronic properties of rough LP-CVD ZnO:B for use as TCO in thin-film silicon solar cells", *Thin Solid Films*, Vol.515 (2007) pp.8558–8561.

Apx.29) C. Klingshirn, "Semiconductor Optics", Springer.

Apx.30) 中澤 勲一郎, 鎌田 憲彦, 「光物性デバイス工学の基礎」, 培風館.

謝辞

思えば、この京都大学 工学部 工業化学科に入学してから9年。早くも幾何かの年月が過ぎ去ろうとしています。人生の三分の一もの時間をこの京都大学という空間で過ごし、この間、様々な人と出会い、勉強や研究に関しては勿論のこと、人とのつきあい方、それぞれの人生観、激動として押し寄せてくる世の流れの中で生きていくための手段など、色々なことを学ぶことが出来たと思います。

大学4回生になって、化学工学専攻 プロセスシステム工学研究室に配属されてからは、特に研究との付き合いが大半を占め、そのあり方を先生方や先輩方から学ぶことが多く、日々新たな発見と共に成長することが出来ました。そのなかで、私は本研究をこなせる、十分な能力を身につけられたと思います。

その後大学を卒業し、新たに京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 融合プロセス工学研究室に進学、谷垣昌敬教授のもと、国際融合創造センター 創造部門 先進電子材料分野の藤田静雄教授と出会い、そこで、初めて本研究が始まりました。本研究はその時、京都市のプロジェクトを基に始まった研究であり、そのやりがい刺激されました。博士後期課程への進学を考えるにあたって、私は京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻へと進学し、それまで学んできた分野と、新たに学ぶ分野とを生かした、これまでにない新たな知見の礎を築こうと、本研究へ本格的に取り組むことを決意しました。

化学工学の分野から電子工学の分野への移動は、博士後期課程での研究に、その新たな発見や出会いをもたらしてくれました。また、そのために到らないところも多々あり、周りの方々にいつもお世話になり、ご支援、ご声援を頂きました。皆様のおかげで毎日が充実した日々としてこの研究に取り組むことが出来ました。ここで、お世話になった方々に感謝の意を表じたいと思います。

本研究は京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 において藤田静雄教授のご指導を賜り、ここに博士論文としてまとめるに至りました。藤田静雄教授には本研究を行うに当たって何と不自由ない研究環境を提供してくださり、常に的確な助言をして頂くだけではなく、研究者としての姿勢、心構えについて親身になってご指導いただきました。また、何よりも国内外、大学間・会社間といった垣根を越えて、実に様々な方々との貴重な交流と議論の機会を与えてくださいました。他にも公私にわたって常日頃から心暖かい励ましをしてくださり、心より深く感謝を申し上げます。

京都大学大学院 化学工学専攻 三浦孝一教授には本論文の執筆に当たり貴重なご意見を承りました。先生からいただきました御提言は本論文の完成に非常に参考になりました。ここに謹んで感謝の意を表します。

京都大学大学院 電子工学専攻 川上養一教授には研究会だけでなく個人的にも理論・実験両面に関して議論いただき、数多くのアドバイスを頂きました。ここに深い感謝の意を表します。

京都大学 谷垣昌敬名誉教授 (元 工学研究科化学工学専攻、国際融合創造センター)には、化学工学の分野だけでなく他の分野との交流を図っていただき、色々な分野の先生とのつながりを作ることが出来ました。特に、藤田静雄教授を紹介して頂いたことによって本研究は起こり、私が電子工学へと専攻を異動することに対して也快く承諾していただきました。ここまで研究を進めることが出来、本研究をやり遂げることが出来たことに対して深く感謝を

申し上げます。

京都大学 橋本伊織名誉教授（元 工学研究科化学工学専攻）、京都大学大学院 工学研究科化学工学専攻 プロセスシステム工学研究室 長谷部伸治教授、加納学准教授、奈良先端科学技術大学院大学 情報科学研究科 野田賢准教授には、研究の基礎を教えていただき、また、そのあり方や研究者としての姿勢、心構え等を多く学ぶことが出来ました。深く感謝いたします。

京都大学大学院 化学工学専攻 河瀬元明准教授には個人的に研究に関して色々とアドバイスを頂きました。また、公私ともに色々と常日頃から心暖かい励ましをしてくださり、心より深く感謝を申し上げます。

京都大学大学院 電子工学専攻 船戸充准教授には研究会だけでなく個人的にも色々とアドバイスをいただきました。ここに深い感謝の意を表します。

京都大学大学院 化学工学専攻 丸山敏朗教授には本研究の基礎に関して貴重なご意見を承り、非常に参考になりました。ここに謹んで感謝の意を表します。

京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 プロセスシステム工学研究室 殿村修助教には、私が初めて研究室に配属された時からの先輩でもあり、研究に対する相談は勿論のこと、研究者としての姿勢、心構え等色々と見習わせて頂きました。また、いつも気にかけて頂き、何かと声をかけて頂くなど、本当にありがとうございました。

京都大学大学院 ナノメディシン融合教育ユニット 桑島修一郎助教、電子工学専攻 野田啓助教、アステム研究員 堀内俊寿氏には、X線装置関係で大変お世話になりました。また、常日頃お忙しい身でありながら、色々と相談に乗ってくださいまして、ありがとうございました。

京都大学大学院 年光昭夫教授、小山宗孝教授、白藤立准教授、中村敏浩講師、小林圭助教、佐藤宣夫助教、川畑弘助教、神戸大学 工学研究科 応用化学専攻 石田謙司副教授には、それぞれ常日頃から何かと研究面に関して色々と相談に乗ってくださいましてありがとうございました。

京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 プロセスシステム工学研究室 長谷川功助教、青木宣明助教には、重量分析や流体解析などでお世話になりました。そのほかにも色々と相談に乗っていただきましてありがとうございました。

高知工科大学 平尾孝教授、産業技術総合研究所（AIST）研究員 柴田肇氏、反保衆志氏、スタンレー電気株式会社 加藤裕幸氏、高知工科大学 山本哲也教授、東北大学 秩父重英教授、川崎雅司教授、大友明助教、三重大学 三宅秀人准教授、大阪大学 藤原康文教授、和歌山大学 宇野和行准教授、太陽日酸株式会社 松本功氏、株式会社東芝 大場康夫氏には、特に学会などでお会いするたびに声をおかけいただき、様々な知見を教えていただくほか、何かと気にかけて下さるなど、皆様のおかげでより深い研究を行うことが出来ました。本当にありがとうございます。

藤田研究室博士研究員 香取重尊氏、亀谷圭介氏には研究に関する助言を、忙しい時間を割いてまで丁寧にしていただいたほか、いつも何かと気にかけていただきました。お二人がいたからこそ、この研究を進められたと思います。ありがとうございました。

藤田研究室博士課程在学の西中浩之君、大島孝仁君とは、お互いに研究の相談や研究室の運営などの相談を行い、充実した研究生生活を送ることが出来ました。同じく、修士課程在学の鎌田雄大君、篠原大輔君、騎馬啓嗣君、池之上卓己君、学部在学の奥野剛也君、亀山直季君とは研究の相談だけでなく、日頃から楽しく接していただき、非常に有意義な研究生生活を

送ることが出来ました。ありがとうございます。

また、元藤田研究室博士研究員 前島圭剛氏（現 産業技術総合研究所 研究員）、森山匠氏（現 株式会社堀場製作所）、金湘祐氏（現 Kumoh National Institute of Technology 教授）、大森滋和氏（現 産業技術総合研究所 研究員）、尾形健一氏（現 大阪工業大学 研究員）、山雄健史氏（現 京都工芸繊維大学 助教）、丸山則彦氏（現 株式会社村田製作所）、元藤田研究室修士課程卒業生 堀口嵩浩君（現 富士ゼロックス株式会社）には、同じ研究室の徒であるが故のアドバイスを頂き、何かと助けて頂きました。ありがとうございました。

光材料物性工学研究室 博士研究員 金田昭雄氏、元博士研究員 西塚幸司氏（現 日本 EMC）、同じく 黒田剛正氏（現 ナルックス株式会社）には、光学測定やその理論に関する助言を沢山頂きました。また、それ以外にも日頃から何かと楽しく接していただきましてありがとうございました。

光材料物性工学研究室 修士学生 加門宏章君、林啓太君、蘇嵐君、井上大輔君、西村活人君には色々と研究に関する熱い議論をしていただきありがとうございました。

また、ローム記念館で同じ部屋に配属された、大藪範昭氏、福林良典氏、岡田真理子さん、石塚知明氏、崔瑛さん、堀内あきなさん、木村邦子さん、野口晶平君には、他分野の研究知見を教えていただきましてありがとうございました。本研究の一端をまとめ上げることに大いに参考になりました。皆様には感謝の限りです。

工学研究科事務補佐員 坂井麻美子さん、塩川陸男さん、産官学連携センター事務員 中原有紀子さん、山下文子さん、山内均さん、岸下智行さん、西川路亜矢子さん、鶴岡めぐみさん、岩屋貴子さん、香月亜美さん、富浦節子さん、同じく知的財産部 是成幸子さん、中川雅之さん、京都大学 VBL 事務員 林久美子さん、ナノ工学事務員 茶屋美奈子さん、COE 事務局 山田美津紀さん、川上研究室秘書 寺井美紀さんには、発注などの事務的な面や公的な文書に対する助言をはじめとし、大学での研究生活において多大なるサポートをしていただきました。心より感謝いたします。

また、本研究の第 6 章は、東芝三菱電機産業システム株式会社（TMEIC）との共同研究で行ったものです。関係者の皆様に深く感謝いたします。

京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 光材料物性材料工学研究室 上田雅也氏、奈良先端科学技術大学院大学 市川和典氏、京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 量子電磁工学研究室 小野田有吾君、化学工学専攻 分離工学研究室 久松治氏とは、研究のことから私的なことまで色々と相談に乗って頂き、いつも何かと力になってくれました。皆のおかげでとても有意義に充実した研究生活を送れたと思います。ありがとうございました。

京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 光材料物性材料工学研究室 小島一信君、材料化学専攻 無機構造化学研究室 北條元君、小西順子さん、化学工学専攻 環境プロセス工学研究室 大向吉影君、反応工学研究室 森本正人氏とは同じく博士後期課程に進学し、同じ処遇の中お互いに励まし合いました。本当に色々と苦労もありましたが、皆様のおかげでとても有意義に充実した博士生活を送れたと思います。ありがとうございました。

最後になりましたが、いつも温かく見守っていただき、大学への進学という機会を与えてくださいました両親に、また、京都大学という素晴らしき学びの社でお互いに精進し頑張ってきた弟に心より感謝いたします。

研究業績

本人授与賞

- 1) ナノ工学高等研究員若手研究者優秀賞 第3回ナノ工学高等研究員若手研究者発表会
平成17年6月29日授与
- 2) VBL若手研究助成最優秀賞 京大VBL若手研究助成成果発表会
平成18年6月23日授与
- 3) VBL若手研究助成奨励賞 京大VBL若手研究助成成果発表会
平成19年6月29日授与
- 4) EMS賞 第26回電子材料シンポジウム
平成19年7月6日授与
- 5) 第22回(2007年春期)応用物理学会講演奨励賞 第54回応用物理学関係連合講演会
平成19年9月4日授与

発表論文

- 1) 日本材料学会誌, Vol.55 (2006) pp.153-158.
「ファインチャンネルミスト法によるZnO透明薄膜の作製とその特性」
○川原村敏幸、西中浩之、亀谷圭介、増田喜男、谷垣昌敬、藤田静雄
- 2) 日本材料学会誌, Vol.55 (2008) 印刷中.
「ミストCVD法の薄膜作製におけるファインチャンネルおよび衝突混合の効果」
○川原村敏幸、西中浩之、藤田静雄
- 3) Jpn. J. Appl. Phys., to be published.
"Growth of crystalline zinc oxide thin films by fine channel mist chemical vapor deposition"
Toshiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Nishinaka, and Shizuo Fujita
- 4) J. Korean Physical Society, to be published.
"Mist CVD growth of ZnO-based thin films and nanostructures"
Toshiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Nishinaka, Jian-Guo Lu, Yudai Kamada, Yoshio Masuda, and Shizuo Fujita
- 5) Physica Stat. Sol. a, to be published.
"An approach of making single crystalline zinc oxide thin film with fine channel mist chemical vapor deposition method"
Toshiyuki Kawaharamura, and Shizuo Fujita

国際学会発表

- 1) 4th Int. Workshop on ZnO and Related Materials, Giessen, Germany (Oct. 3-6, 2006) P129.
"Fine channel mist chemical vapor deposition (FCM-CVD) as a novel technology for growth of ZnO thin films"
Tosiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Nisinaka, Yudai Kamada, and Shizuo Fujita
- 2) 13th Int. Conf. II-VI Compounds, Jeju, Korea (Sept. 10-14, 2007) Th-P-8.
"Mist-CVD growth of ZnO-based thin films and nanostructures"
Toshiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Nishinaka, Jian-Guo Lu, Yudai Kamada, Yoshio Masuda, and Shizuo Fujita
- 3) 14th Int. Workshop on Oxide Electronics, Jeju, Korea (Oct. 7-10, 2007) PII-55.
"The growth of singlecrystalline ZnO films on a-plane sapphire by fine channel mist CVD method"
Toshiyuki Kawaharamura and Shizuo Fujita
- 4) 34th Int. Symp. Compound Semiconductors, Kyoto, Japan (Oct. 15-18, 2007) ThE P14.
"An approach for singlecrystalline zinc oxide thin film with fine channel mist CVD method"
Toshiyuki Kawaharamura and Shizuo Fujita

国内学会発表

応用物理学会：9 回口頭発表

電子材料シンポジウム(EMS)：3 回口頭発表及びポスタセッション

応用物理学会

- 1) 第 65 回秋期応用物理学会学術講演会 1a-X-4. 東北学院大学(仙台) 2004 年 9 月 1-4 日
「超音波噴霧熱分解 CVD 法による ZnO 透明薄膜の作製とその特性」
○川原村 敏幸, 西中 浩之, 亀谷 圭介, 増田 喜男, 谷垣 昌敬, 藤田 静雄
- 2) 第 52 回春期応用物理学関係連合講演会 31a-E-3. 埼玉大学(さいたま) 2005 年 3 月 29-1 日
「超音波噴霧熱分解 CVD 法による ZnO 透明薄膜の作製とその特性(2)」
○川原村 敏幸, 西中 浩之, 亀谷 圭介, 増田 喜男, 谷垣 昌敬, 藤田 静雄
- 3) 第 66 回秋期応用物理学会学術講演会 8p-G-8. 徳島大学(徳島) 2005 年 9 月 7-11 日
「ファインチャネルミスト(FCM)法による ZnO 透明薄膜の作製」
○川原村 敏幸, 西中 浩之, 亀谷 圭介, 増田 喜男, 谷垣 昌敬, 藤田 静雄

- 4) 第 53 回春期応用物理学関係連合講演会 22a-R-5. 武蔵工業大学 (東京) 2006 年 3 月 22-26 日
「ミスト CVD 法による各種金属酸化物薄膜の作製」
○川原村 敏幸, 西中 浩之, 須磨 隆富, 谷垣 昌敬, 藤田 静雄
- 5) 第 53 回春期応用物理学関係連合講演会 25p-ZP-1. 武蔵工業大学 (東京) 2006 年 3 月 22-26 日
「ファインチャネルミスト (FCM) 法による ZnO 透明薄膜の作製 (2)」
○川原村 敏幸, 西中 浩之, 亀谷 圭介, 増田 喜男, 谷垣 昌敬, 藤田 静雄
- 6) 第 67 回秋期応用物理学学会学術講演会 30p-ZE-5. 立命館大学 (草津) 2006 年 8 月 29 日-9 月 1 日
「ファインチャネルミスト CVD 法によるサファイア基板上 ZnO 薄膜の作製」
○川原村 敏幸, 西中 浩之, 亀谷 圭介, 増田 喜男, 藤田 静雄
- 7) 第 54 回春期応用物理学関係連合講演会 28a-ZN-6. 青山学院大学 (相模) 2007 年 3 月 27-30 日
「Fine Channel Mist CVD 法による単結晶 ZnO 薄膜の作製」
○川原村 敏幸, 西中 浩之, 増田 喜男, 藤田 静雄
- 8) 第 68 回秋期応用物理学学会学術講演会 7a-ZQ-1. 北海道工業大学 (札幌) 2007 年 9 月 4-8 日
— 講演奨励賞受賞記念講演 —
「Fine Channel Mist CVD 法による単結晶 ZnO 薄膜の作製 (2)」
○川原村 敏幸, 西中 浩之, 藤田 静雄

電子材料シンポジウム

- 1) 第 24 回電子材料シンポジウム L2. メルパルク松山 (松山) 2005 年 7 月 4-6 日
“Fabrication and properties of ZnO thin films prepared by micro channel mist CVD”
○T. Kawaharamura, H. Nishinaka, K. Kametani, Y. Masuda, M. Tanigaki, and S. Fujita
- 2) 第 25 回電子材料シンポジウム H3. ホテルサンバレー富士見 (伊豆の国) 2006 年 7 月 5-7 日
“Fabrication of ZnO thin films prepared by mist-CVD method”
○T. Kawaharamura, H. Nishinaka, K. Kametani, Y. Masuda, and S. Fujita
- 3) 第 26 回電子材料シンポジウム F5. ラフォーレ琵琶湖 (守山) 2007 年 7 月 4-6 日
“Epitaxial growth of ZnO films on sapphire by fine channel mist CVD method”
○T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, and S. Fujita

特許申請

- 1) 発明の名称：成膜方法及び成膜装置
国内特許出願：特開 2005-307238. 出願日：平成 16 年 4 月 19 日
発明者：川原村 敏幸 (京大), 西中 浩之 (京大), 藤田 静雄 (京大), 増田 喜男 (セラミックフォーラム(株)), 亀谷 圭介 (京大), 丸山 則彦 (京大)
- 2) 発明の名称：成膜用霧化装置
国内特許出願：特開 2005-305233. 出願日：平成 16 年 4 月 19 日
発明者：川原村 敏幸 (京大), 西中 浩之 (京大), 藤田 静雄 (京大), 増田 喜男 (セラミックフォーラム(株)), 亀谷 圭介 (京大),
- 3) 発明の名称：成膜方法及び成膜装置
国内特許出願：特願 2005-332083. 出願日：平成 17 年 11 月 16 日
発明者：川原村 敏幸 (京大), 西中 浩之 (京大), 藤田 静雄 (京大), 増田 喜男 (セラミックフォーラム(株)), 亀谷 圭介 (京大)
- 4) 発明の名称：原料ガス噴出用ノズル及び化学的気相成膜装置
国内特許出願：特願 2006-083679. 出願日：平成 18 年 3 月 24 日
発明者：川原村 敏幸 (京大), 西中 浩之 (京大), 藤田 静雄 (京大), 谷垣 昌敬 (京大)

その他本人の発表や申請

- 1) 第 3 回ナノ工学高等研究員若手研究者発表会 2005 年 6 月 29 日 京都大学桂キャンパスローム記念館 優秀賞受賞
- 2) 京大 IIO フェア 2005 年 11 月 16 日 京都大学桂キャンパスローム記念館 (京都)
- 3) 地域発先端テクノフェア 2005 年 11 月 30 日-12 月 2 日 東京ビックサイト (東京)
- 4) セミコンジャパン 2005 2005 年 12 月 7-9 日 幕張メッセ (幕張)
- 5) ナノテク 2006 2006 年 2 月 21-23 日 東京ビックサイト (東京)
- 6) きょうと産学連携ビジネスミーティング 2006 年 2 月 23,24 日 国立京都国際会館 (京都)
- 7) 第 6 回京都ナノテクスクール&京大 VBL 若手研究助成成果発表会ジョイントフォーラム 2006 年 6 月 23 日 京都大学桂キャンパスローム記念館 (京都) VBL 若手研究助成最優秀賞
- 8) 京大 IIO フェア 2006 年 9 月 13 日 東京国際フォーラム (東京)
- 9) 京大 IIO フェア 2006 年 11 月 1 日 京都大学桂キャンパスローム記念館 (京都)
- 10) 地域発先端テクノフェア 2006 年 11 月 29 日-12 月 1 日 東京ビックサイト (東京)
- 11) セミコンジャパン 2006 2006 年 12 月 6-8 日 幕張メッセ (幕張)
- 12) ナノテク 2007 2007 年 2 月 21-23 日 東京ビックサイト (東京)
- 13) 第 5 回産学官連携推進会議 2007 年 6 月 10-11 日 国立京都国際会館 (京都)
- 14) 京大 VBL 若手研究助成成果発表会 2007 年 6 月 29 日 京都大学 VBL (京都) VBL 若手研究助成奨励賞受賞

関連する投稿論文

- 1) Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45 (2006) pp.L857-L859.
"Linear-source ultrasonic spray chemical vapor deposition method for fabrication of ZnMgO films and ultraviolet photodetectors"
Yudai Kamada, Toshiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Nishinaka, and Shizuo Fujita
- 2) Applied Physics Letters, Vol.89 (2006) pp.262107_1-3.
"Carrier concentration induced band-gap shift in Al-doped Zn_{1-x}Mg_xO thin films"
Jian-Guo Lu, Toshiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Nishinaka, Yudai Kamada, Takayoshi Oshima, and Shizuo Fujita
- 3) Journal of Crystal Growth, Vol.299 (2007) pp.1-10.
"ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition"
Jian-Guo Lu, Toshiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Nishinaka, Yudai Kamada, Takayoshi Oshima, and Shizuo Fujita
- 4) Chemical Physics Letters, Vol.441 (2007) pp.68-71.
"Roles of hydrogen and nitrogen in p-type doping of ZnO"
Jian-Guo Lu, Toshiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Nishinaka, and Shizuo Fujita
- 5) Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.957 (2007) pp.K07-27.
"Fabrication of ZnO and ZnMgO thin films and UV photodetectors by mist chemical vapor deposition method"
Yudai Kamada, Toshiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Nishinaka, and Shizuo Fujita
- 6) Japanese Journal of Applied Physics, Vol.46 (2007) pp.6811-6813.
"Low-temperature growth of ZnO thin films by linear source ultrasonic spray chemical vapor deposition"
Hiroyuki Nishinaka, Toshiyuki Kawaharamura, and Shizuo Fujita

関連する国際学会発表

- 1) 2006 Materials Research Society Fall Meeting, K7.27. Boston, USA (Nov. 27-30, 2006)
"ZnMgO UV photodetectors fabricated by a novel method; linear source mist CVD"
Yudai Kamada, Tosiya Kawaharamura, Hiroyuki Nishinaka, and Shizuo Fujita
- 2) 2007 European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, 1a-6. Strasbourg, France (May 28-June 1, 2007)
"Properties of N-doped ZnO thin films in annealing process"
Jian-Guo Lu and Shizuo Fujita
- 3) 13th Int. Conf. II-VI Compounds, Th-P-64. Jeju, Korea (Sept. 10-14, 2007)
"Growth of ZnO nanostructures by ultrasonic spray CVD"
Hiroyuki Nishinaka, Toshiyuki Kawaharamura, and Shizuo Fujita
- 4) 14th Int. Workshop on Oxide Electronics, PII-52. Jeju, Korea (Oct. 7-10, 2007)
"Low temperature growth of ZnO thin films by ultrasonic spray chemical vapor deposition"
Hiroyuki Nishinaka and Shizuo Fujita
- 5) 14th Int. Workshop on Oxide Electronics, PII-54. Jeju, Korea (Oct. 7-10, 2007)
"Epitaxial growth of wide bandgap semiconductor: α -Ga₂O₃ thin film on α -Al₂O₃ by ultrasonic spray chemical vapor deposition"
Daisuke Shinohara, Hiroyuki Nishinaka, Takayoshi Oshima, and Shizuo Fujita
- 6) 34th Int. Symp. Compound Semiconductors, WeC I-3. Kyoto, Japan (Oct. 15-18, 2007)
"Junction properties of nitrogen-doped ZnO thin films"
Jian-Guo Lu and Shizuo Fujita
- 7) 34th Int. Symp. Compound Semiconductors, ThE P16. Kyoto, Japan (Oct. 15-18, 2007)
"Vertically well-aligned ZnO nanorods by ultrasonic spray chemical vapor deposition using Au catalyst and ZnO buffer layer"
Hiroyuki Nishinaka and Shizuo Fujita

関連する国内学会発表

- 1) 2006 年春季第 53 回応用物理学関係連合講演会 25p-ZP-2. 武蔵工業大学（東京）2006 年 3 月 22-26 日
「ミスト CVD 法による $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜の作製」
鎌田 雄大, 西中 浩之, 川原村 敏幸, 谷垣 昌敬, 藤田 静雄
- 2) 第 25 回電子材料シンポジウム H4. ホテルサンバレー富士見（伊豆の国）2006 年 7 月 5-7 日
“Properties of ZnMgO films deposited by mist-CVD technique”
鎌田 雄大, 川原村 敏幸, 西中 浩之, 藤田 静雄
- 3) 2006 年秋季第 67 回応用物理学会学術講演会 30p-ZE-6. 立命館大学（草津）2006 年 8 月 29 日-9 月 1 日
「リニアソース方式超音波噴霧 CVD 法による Ga ドープ ZnO 膜の作製」
西中 浩之, 川原村 敏幸, 鎌田 雄大, 呂 建国, 増田 喜男, 藤田 静雄
- 4) 2007 年春季第 54 回応用物理学関係連合講演会 27a-ZN-4. 青山学院大学（相模）2007 年 3 月 27-30 日
「金触媒を用いた超音波噴霧 CVD 法による ZnO ナノ構造の成長」
西中 浩之, 川原村 敏幸, 藤田 静雄
- 5) 2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会 7a-ZQ-2. 北海道工業大学（札幌）2007 年 9 月 4-8 日
「リニアソース方式超音波噴霧 CVD 法による低温成長 ZnO 薄膜の作製」
西中 浩之, 川原村 敏幸, 藤田 静雄

京都大学大学院 工学研究科

2008 年 3 月